DIE NATURWISSENSCHAFTEN

23. Jahrgang | 8. Februar 1935 | Heft 6

Einige Beziehungen zwischen elektrochemischem Verhalten und dem Aufbau der Kolloide[1].

Von Wolfgang Pauli, Wien.

1.

Der Erkenntnis von der Bedeutung der elektrischen Ladung für die Stabilität der Kolloide, deren Grundlagen vor allem von dem in diesem Jahre von uns gegangenen genialen englischen Forscher W. B. Hardy gelegt wurden, mußte bald die Frage nach dem Ursprung dieser Aufladung der Kolloidteilchen folgen. Allerdings schien die Beantwortung dieser Frage vielen Untersuchern nicht so dringend, solange sie mit dem physikalischen Bilde der Quincke-Helmholtzschen elektrischen Doppelschicht viele Eigenschaften der Kolloidteilchen verständlich machen konnten. Die Auffassung der ionischen Herkunft der Teilchenladung und die vielfache Verwendbarkeit des Adsorptionsbegriffes ließen dann durch lange Zeit und bei manchen Forschern bis zum heutigen Tage den Begriff des aufladenden adsorbierten Ions als Trägers der „Ladungspunkte" auf der Teilchenoberfläche entstehen. Eine Adsorption entgegengesetzter Ionen eines zugesetzten Elektrolyten an diesen „Ladungspunkten" sollte dann Entladung und schließlich Flockung bewirken.

Allmählich mußte sich jedoch eine mehr chemische Betrachtungsweise durchsetzen, als sich in vielen Fällen herausstellte, daß die Oberfläche der Solteilchen gar nicht die chemischen Reaktionen eines aufladenden Elementarions, sondern einer bestimmten Verbindung desselben zeigte z. B. nicht des Sulfidions, das man früher beim As_2S_3-Sol als aufladend annahm, sondern des komplexen Sulfarsenitions (1). In anderen Fällen fand sich bei gewissen koagulierenden Eingriffen, z. B. Ausfrieren oder Kochen gewisser Edelmetallsole, nicht die Ablösung eines Einzelions, sondern eines höheren Komplexions mit einem metallischen Zentralatom. Dann ergaben sich Beispiele, bei denen die Verdünnung des Sols, z. B. bei solchen der positiven Metalloxyde, nicht etwa das aufladende Ion, sondern eine Säure als Produkt typischer Salzhydrolyse lieferte. In weiteren Fällen zeigte sich als ganz charakteristischer Effekt, und zwar soweit wir bisher sehen konnten, ohne Ausnahme, an sämtlichen, ursprünglich nicht sauren negativen Kolloiden bei der Dialyse oder Elektrodialyse ein Abtausch der Gegenionen gegen H'-Ionen, also die *Überführung des Sols in ein Azidoid*. In diesem *typischen* Verhalten müssen wir gleichfalls eine Salzhydrolyse erblicken, wobei das komplexe Säureanion auf der Teilchenoberfläche fixiert bleibt. Nehmen wir noch dazu, daß bei vielen im reinsten Zustande kolloid herstellbaren organischen und anorganischen Solen, z. B. den Kongofarbsolen, Nachtblau, Stärke, Gummiarabicum, einerseits und etwa dem Kieselsäure- und Wolframsäuresol andererseits die aufladenden Komplexionen eindeutig gegeben sind, so wird auch von dieser Seite der Vorteil einer einheitlichen Auffassung des Ladungsursprunges der Kolloidteilchen durch an ihrer Oberfläche haftende ionogene Komplexe nahegelegt.

Diese Auffassung hat sich auch in einem besonders schwierigen Fall, beim kolloiden Gold, heuristisch bewährt, dessen Oberfläche durch lange Zeit als rein metallisch galt und dessen Teilchenladung demgemäß auf Aussendung von Metallionen nach der Art einer Nernstschen Elektrode zurückgeführt wurde. Entscheidend wurde ferner, daß auf Grund unserer Auffassung weitgehende Unterschiede im Verhalten von Solen der gleichen Art aufgedeckt wurden, welche sich lediglich auf Verschiedenheiten im Aufbau der aufladenden Komplexe an der Teilchenoberfläche zurückführen ließen.

So gewannen allmählich chemisch konstitutive Gesichtspunkte für das Verständnis der Reaktionen auch von solchen Kolloidtypen Bedeutung, bei denen zunächst nur Größe und Gestalt der Teilchen sowie Zahl, Dichte und Verteilung der Ladungen Beachtung gefunden hatten.

2.

Betrachten wir nun die Wege und, was vielfach beinahe dasselbe ist, die Schwierigkeiten beim Nachweise der aufladenden ionogenen Komplexe am Sol. Gerade in den kritischen Fällen bildet die weitestgehende Reinheit und möglichst hohe Konzentration des Sols eine erste Forderung. Dann kann nämlich das Sol praktisch als nur aus den Kolloidionen und ihren Gegenionen bestehend angenommen werden. Dieses Ziel ist bisher nur in relativ wenigen Fällen erreicht worden, und zwar durch Elektrodialyse (ED.) und deren Abart, die Elektrodekantierung (EDek.). Durch ED. wurden Kieselsäuresole und eine Reihe Farbsole, Eiweißsole, ferner pflanzliche Kolloide, wie Stärke und Gummiarten, rein gewonnen. Durch EDek. wurden an unserem Institut[1] Gold-, Silber-, Pt-Sole sowie Eisenoxydsole, ferner jüngst von E. I. W. Verwey

[1] Nach einem Beitrag zur „General Discussion on colloidal electrolytes" der Faraday Society London, September 1934.

[1] Das Verfahren wurde indessen mit Erfolg auf weitere Soltypen ausgedehnt und durch neue Anwendungsformen ausgestaltet.

und H. R. KRUYT (2) die Jodsilbersole gereinigt und konzentriert.

In der von uns entwickelten Form der EDek. spielt die elektrische Entfernung der Elektrolyte nur eine geringe Rolle. Der Strom dient vor allem zur elektrophoretischen Schichtung und Konzentrierung der Sole, die, wie bei einer einfachen Dekantation, mit reinstem Wasser wiederholt aufgeschlämmt und gewaschen werden. Die angewendeten Elektrodenspannungen können bis 2 Volt hinuntergehen und brauchen im allgemeinen 10 Volt nicht zu überschreiten. Wo die ED.-Verfahren nicht anwendbar sind, kann unter Umständen eine für die vorläufige physikalisch-chemische Orientierung zureichende Reinigung durch Dialyse oder auf dem Wege der Solherstellung über organische Lösungsmittel erzielt werden. Die Heißdialyse erweist sich jedoch für unseren Zweck nicht geeignet wegen der damit verbundenen Abgabe von Substanzen aus dem Membranmaterial, die das Sol völlig verändern.

Das ideale Ziel wird die Ablösung des unveränderten, aufladenden Komplexes vom Solteilchen und die Bestimmung seiner Konstitution sein. Falls dieses Ziel wegen der relativen Unbeständigkeit der Komplexe nicht unmittelbar zu erreichen ist, können sich dennoch zuverlässige Anhaltspunkte aus den Gesetzmäßigkeiten ihres Zerfalles oder der Möglichkeit ihres Umbaues ergeben.

Schon die typische Hydrolyse unter Abtausch des Gegenions, die, wie erwähnt, bei negativen Solen zur Azidoidbildung führt, scheint uns ein wertvolles Argument für das Bestehen eines ionogenen Komplexes am Sol zu bilden, und sie hat in der Tat als erster Schritt für dessen Nachweis am Gold- und Silbersol gedient. Eine weiterschreitende Hydrolyse tritt an der komplexen Säure selbst auf in der Weise, daß z. B. $[Pt^2Cl_4]H_2$ in $[PtCl_3OH]H_2 + HCl$ übergeht. Überhaupt können sich aus der Leichtigkeit, mit welcher das durch eine stark exzentrische Ladungsverteilung ausgezeichnete OH-Ion sich an das Zentralion des Komplexes anlagert, charakteristische und bedeutungsvolle Eigentümlichkeiten ergeben. So erweist sich bei der konduktometrischen H^+-Titration der Goldchlorwasserstoffsäure das erste Cl im Komplex leicht vollständig substituierbar, während die anderen erst bei weit höherer OH-Aktivität verdrängt werden können. Es werden daher nach der Gleichung

$$[AuCl_4]H^+ \; 2 \; NaOH = [AuCl_3OH]\,Na + NaCl$$

regelmäßig zwei Äquivalente von Lauge auf ein Äquivalent Goldchlorwasserstoffsäure titrimetrisch verbraucht. Diese Erfahrung war für die Goldsolanalyse von Wichtigkeit, scheint jedoch in analoger Weise auch für manche andere ionogene Komplexe zu gelten und darf dann als Hinweis auf das Vorliegen solcher bei einem Sol gewertet werden.

Dieses Beispiel stellt zugleich einen beginnenden *Umbau eines* im Anion *gleichartigen Komplexes in einen Mischkomplex* dar, welcher schließlich durch völlige Auswechselung des Anions wiederum in einen anderen in der ersten Sphäre homogenen Komplex übergeführt werden kann. Im Überschuß von Lauge wird so am Ende z. B. aus einem reinen Chloro- ein reiner Hydroxokomplex. Von großer Wichtigkeit wurden die eine solche Umwandlung begleitenden Änderungen im kolloiden Verhalten, die sich wiederum aus chemisch-konstitutiven Beziehungen erklären lassen. Aus den gleichen Gesichtspunkten wird die Prüfung auf Reversibilität der konstitutiven und der parallelen kolloiden Änderungen überaus aufklärend. Eine solche Untersuchung deckt oft anschließende, sekundäre Reaktionen auf, z. B. den Übergang eines Metallhydroxydes in eine wasserärmere, stabilere Stufe.

Ein für das Zustandekommen der Teilchenladung und die Reaktionen an der Kolloidoberfläche wichtiger Vorgang ist die einfache Spaltung bzw. Wiederzusammensetzung eines Komplexes etwa vom Reaktionstypus: $Au(OH_3) + NaOH \rightarrow [Au(OH)_4]Na$ u. dgl. Die mannigfaltigen Wandlungen der Komplexe in Solen sollen im folgenden, soweit es der gegebene Rahmen zuläßt, an der Hand eigener Erfahrungen illustriert werden.

3.

Neben dem *ionogenen*, die Aufladung der Teilchen vermittelnden *Komplex* bildet bei den zusammengesetzten Kolloiden ein neutraler, praktisch nicht dissozierender Anteil oft die Hauptmasse derselben. Dieser *Neutralteil*, an dem die ionogenen Komplexe haften, kann zu denselben in den verschiedensten Beziehungen stehen und ihre Eigenschaften in mannigfacher Weise beeinflussen. Alle Grade der Verwandtschaft von der chemischen Identität und bloßen Verschiedenheit der Ionisation, wie bei Seifen und gewissen Farbstoffen, vom Unterschied durch molekulare Umlagerung wie etwa beim Kongoblausol bis etwa zur völligen Verschiedenheit des Neutralteiles vom ionogenen, wie etwa bei Edelmetallsolen kommen hier vor. Dazu kommt noch das nicht seltene Auftreten mehrerer Arten von Neutralteilen nebeneinander, welche einerseits die Haftfähigkeit der ionogenen Anteile durch die Gitterkräfte vermitteln, andererseits bei den Oberflächenreaktionen der Kolloidteilchen bestimmend mitwirken können.

Von dem schwierigen, jedoch außerordentlich wichtigen Problem der *Beeinflussung der ionogenen Komplexe durch den Neutralteil des Kolloides* kann hier nur ein kleiner Ausschnitt geboten werden. Es ist eine Erfahrung, die wir wiederholt machen konnten, daß an negativen Kolloiden aufladende Komplexe etwa mit H^+ als Gegenion außerordentlich beständig sind, während sie als Säuren in freiem Zustande praktisch vollständig zerfallen. Ein Beispiel dieser Art ist der Sulfarsenitkomplex am Arsentrisulfidsol (1), der als isolierte $As_2S_4H_2$ sich in As_2S_3 und H_2S spaltet. Ein anderes sind die unter geeigneten Bedingungen sehr beständigen Silbersole mit $(AgCl_2)^- \cdot H^+$ als ionogenem Komplex, während der Zusatz kleinster Mengen

HCl zu AgCl im wässrigen Medium dessen Löslichkeit nicht durch Komplexbildung zu erhöhen vermag, sondern herabsetzt. Die Aurochlorwasserstoffsäure $[AuCl_2]H$, welche den aufladenden Komplex des durch Zerstäubung in HCl gewonnenen sehr stabilen BREDIGschen Goldsols darstellt, zerfällt, vom Gold abgelöst, im freien Zustand sofort zu Au, HCl und $H[AuCl_4]$. Sehr eklatant tritt die Wechselwirkung von ionogenem Komplex und Neutralteil in dem folgenden Falle hervor. Durch Zerstäubung von Silber in reinstem Wasser ist zunächst keine Solbildung möglich. Mit der Zeit kommt es jedoch durch die geringe Elektrolyse zu Silberoxydbildung, die dann infolge der Löslichkeit des Ag_2O zur starken Silberlauge $Ag \cdot OH$ eine rasch zunehmende Silbersolbildung ermöglicht. Zerstäubt man von vornherein in $Ag \cdot OH$, so setzt wie schon V. KOHLSCHÜTTER (3) zeigte, die Solbildung sofort ein. Bemerkenswert ist, daß hier als Gegenion im negativen Silbersol nur Ag^+ in Betracht kommt. Dieses kann unter günstigen Bedingungen wie bei allen Silbersolen gegen H^+ eingetauscht werden, etwa durch Dialyse oder nach V. KOHLSCHÜTTER (3) durch Reduktion mit H_2 in der Platinschale. Als aufladender negativer Komplex kommt in diesem Falle nur ein AgO^- oder analoges Argentat in Frage, und wir sehen hier, daß dieses AgO^- entweder mit Ag^+ oder H^+ im Ionisationsgleichgewicht steht, statt erwartungsgemäß Ag_2O oder $Ag^+ \cdot OH^-$ zu bilden.

Das Gemeinsame in diesem und allen angeführten Beispielen scheint uns im folgenden zu liegen. Der ionogene Komplex am Sol erscheint in der ersten Sphäre verfestigt, indem das Anion stärker an das positive Zentralion gebunden wird, zugleich aber wird die Dissoziation des H^+-Ions begünstigt. Im Sinne von W. KOSSEL kann man das so auffassen, daß einerseits die anziehende Wirkung des zentralen Metallions auf die Anionen der ersten Sphäre und andererseits dessen abstoßende auf das äußere Kation eine Steigerung erfährt, so als ob die zentrale positive Ladung des Komplexes erhöht wäre. Eine solche gesteigerte elektrostatische Wirkung ist wohl denkbar, wenn sich z. B. am zentralen Feld mehr als ein Metallion beteiligt. Dieser Zuwachs könnte von einem oder mehreren anstoßenden heteropolaren Molekülen beigestellt werden, indem etwa Ag_2O mit AgOH in der Art zusammenwirkt, wie wenn im zeitlichen Durchschnitt ein höherer[1] Komplex, z. B.

$$\begin{bmatrix} Ag \\ Ag \\ Ag \end{bmatrix} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}^- \cdot H^+$$

vorhanden wäre. In analoger Weise wäre auch die Bildung stabilerer Kombinationen $[As_2S_3 \cdot As_2S_4]H_2$ oder $[As_2O_3As_2S_4] \cdot H_2$, ferner $[AgCl \cdot AgCl_2] \cdot H$, $[AuCl \cdot AuCl_2] \cdot H$ am Sol denkbar. Das Zusammenwirken von Komplex mit einem heteropolaren Molekül läßt die Tatsache der gesteigerten Positivierung einstweilen verständlicher und einheitlicher erscheinen als etwa eine Sondererklärung für die Edelmetallsole durch eine unmittelbare Beeinflussung des ionogenen Komplexes seitens der Metallatome des Gitters. Die Notwendigkeit des Zusammenpassens der Raumgitter etwa vorhandener verschiedener Neutralteile untereinander sowie der Neutralteile mit dem ionogenen Komplex im Kolloidteilchen wurde schon bei früheren Gelegenheiten hervorgehoben. In diesem Zusammenhang kann nur kurz auf die Bedeutung der Identität der Zentralatome, der Fähigkeit zur Mischkristallbildung (z. B. Au und Ag, Eignung zu Keimsolen usw.), sowie auf die Rolle der Wertigkeit des Zentralions hingewiesen werden, wobei die niedere Wertigkeitsstufe immer dem elementaren Atom verwandter und damit haftfähiger sein wird.

Analog den gesteigerten elektrostatischen Wirkungen des Zentralions im angelagerten ionogenen Komplex negativer Kolloide wären auch korrespondierende Verhältnisse bei *positiven* Kolloiden zu erwarten. Eine gesteigerte Positivierung der aufladenden Ferryl- oder Aluminylionen in genügend gereinigten Eisenoxyd- oder Aluminiumoxydsolen würde sich z. B. in einer erhöhten Inaktivierung der negativen Gegenionen äußern können. Vielleicht gehört die auffallende und in diesem Zusammenhang kaum erörterte Tatsache hierher, daß bei diesen Solen schon die zweiwertigen Sulfationen vollständig inaktiviert werden und daß es, zum Unterschiede von den zweiwertigen Kationen bei negativen Solen dazu nicht eines Überschusses der SO_4-Ionen bedarf. Sulfation verdrängt, wie zuerst J. DUCLAUX (4) wahrscheinlich machte, schon in äquivalenter Konzentration das Cl-Gegenion der Metalloxydsole unter Entladung des Sols vollständig (5). Das ist um so bemerkenswerter, als die Fe- und Al-Sulfate leicht lösliche und dissoziierende Verbindungen darstellen. Man wird deshalb zur Erklärung solcher gesteigerter interionischer Wechselwirkungen am Solteilchen neben der Vielwertigkeit der Kolloidionen auch eine Bildung höherer Komplexarten zwischen Neutralteil und ionogener aufladender Gruppe, z. B. $Fe(OH)_3$ und FeOCl, in Betracht ziehen müssen.

Daß sich die stärkere Positivierung des Zentralatoms des ionogenen Komplexes in einer gesteigerten Inaktivierung der Gegenionen bemerkbar macht, das lehrt der Ersatz des 3wertigen Al oder Fe in ihren Metalloxydsolen durch das 4wertige Th (im Thoroxydsol). Hier wird schon der Unterschied im Verhalten der einwertigen Ionen mit exzentrischer Ladung wie NO_3, ClO_3, verglichen mit der Inaktivierung des Cl, bereits sehr merkbar. Das lehren die beistehenden Figuren, welche das Verfahren des Gegenionenabtausches in chloridoi-

[1] Hier sei ausdrücklich der schematische Charakter einer rein komplexchemischen Darstellung für das Zusammenwirken angrenzender heteropolarer Moleküle im Kristallgitter der Kolloidoberfläche betont. Diese Betrachtungsweise kann nur eine erste Annäherung an die tatsächlichen Verhältnisse und die Verwandtschaft der Fälle zum Ausdruck bringen.

den Solen mittels der entsprechenden Silbersalze (6) am Al- und Th-Oxydsol (7) illustrieren.

4.

Die *Edelmetallsole*, die ursprünglich besonders in ihrem Hauptvertreter, dem *kolloiden Gold*, der Lehre vom aufladenden ionogenen Komplex die größten Schwierigkeiten zu bereiten schienen, haben sich durch die Untersuchungen der letzten Jahre als eines der günstigsten Objekte zur Illustrierung des Zusammenhanges von kolloidem Verhalten und der Struktur der Komplexe entwickelt. Allerdings müssen wir es uns hier versagen, auf die zahlreichen hochinteressanten Einzelheiten einzugehen und uns mit dem Hinweis auf die allgemeinen Zusammenhänge begnügen (8). Am einfachsten erwies sich für unsere Zwecke die Verwendung der klassischen BREDIGschen Methode der

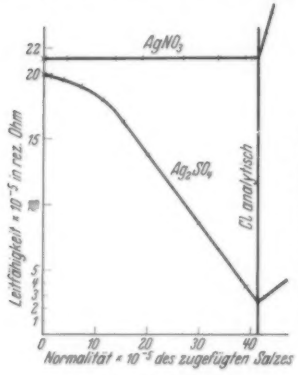


Fig. 1. Al-Oxydsol.

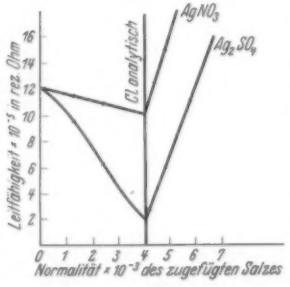


Fig. 2. Th-Oxydsol.

Solzerstäubung. Man muß sich die Zerstäubung etwa in HCl so vorstellen (9), daß an den Goldteilchen mit dem elektrolytisch gebildeten Cl_2 ein Goldchlorid entsteht, welches sich mit der anwesenden HCl zu einer Goldchlorwasserstoffsäure ergänzt. Der erste Prozeß erfolgt nur während der Zerstäubung, der zweite hinkt teilweise nach, so daß in den ersten 24 Stunden die Leitfähigkeit und H-Aktivität des Sols durch die Aufnahme von HCl auf die Hälfte und weniger sinken können. Zerstäubt man in Lauge, so erhält man reine Hydroxokomplexe am Golde, die sich aus der Ergänzung des elektrolytischen, nascenten Hydroxydes durch die Lauge nach dem Schema z. B. $AuOH + NaOH \rightarrow [Au(OH)_2]^- \cdot Na^+$ zeitlich gebildet haben. Durch Variation der Zerstäubungsflüssigkeit, wie dies zuerst von H. T. BEANS und H. EASTLACK (10) durchgeführt wurde, oder durch die Methode des nachträglichen Elektrolytzusatzes zum in ungenügendem Elektrolytgehalt hergestellten Sol (11) kann man die zur Bildung aufladender Komplexe geeigneten Anionen ermitteln. OH, Cl und Br wurden so als Komplexbildner festgestellt, NO_3, SO_4, HCO_3, (CO_3), S_2O_3 erwiesen sich als ungeeignet.

Es ergab sich nun ein durchgreifender Unterschied zwischen Goldsolen mit Hydroxo- und solchen mit Halogenokomplexen, (11) wobei es sich allmählich herausstellte, daß die charakteristischen Eigentümlichkeiten der negativen Hydroxosole über das Gebiet der kolloiden Edelmetalle weit hinausreichen dürften.

Hydroxogoldsole werden zum Unterschiede von den Chlorogoldsolen durch Einleiten von CO_2 geflockt, ebenso durch Kochen. Im 1. Falle werden die aufladenden Komplexe unter Bildung des nicht zum Komplex aufbaufähigen Bicarbonates zerstört. Beim Kochen hingegen findet ein Komplexabbau durch die Hydrolyse und anschließende Bildung einer unlöslichen Anhydroform des Oxydes wie Au_2O statt. Im Überschuß von Lauge wird die Komplexhydrolyse und diese irreversible Änderung beim Erhitzen gehemmt. Nur die Halogenosole sind dauernd luftbeständig (CO_2). Durch Elektrodialyse wird die Alkalilauge aus den Hydroxosolen entfernt und sie flocken rasch aus. Dagegen können die Halogenosole elektrodekantiert (8, 12) werden, und werden erst bei sehr protrahierter ED. in Hydroxosole übergeführt und schließlich geflockt. Die Umwandlung von Chlorosolen in Hydroxosole und umgekehrt kann jederzeit durch Zusatz von Lauge bzw. HCl völlig reversibel geleitet werden und damit auch das kolloide Verhalten der betreffenden Sole. Infolge des Wettstreites mit dem Au^+ um das OH^- ist Ba^{++} ein viel wirksameres Flockungsmittel für Hydroxo- als für Chlorosole (13). Der Schwellenwert für die rasche Koagulation durch $BaCl_2$ liegt bei den ersteren 5mal niedriger als bei den letzteren, nämlich bei $4 \cdot 10^{-5}$ n.

Die Mannigfaltigkeit der Reaktionsvarianten der Goldsole bei verschiedenem Aufbau der ionogenen Komplexe ist außerordentlich (13). Hier soll nur noch das Verhalten beim Ausfrieren der Sole kurze Besprechung finden, weil es auf die Haftfestigkeit und Beständigkeit der aufladenden Komplexe Licht wirft. Man kann durch EDek. aus Zerstäubungssolen in HCl hochgereinigte Goldsole von 5 g/l und darüber bereiten. Solche Sole koagulieren durch Ausfrieren vollständig, wobei die Leitfähigkeit unter Anstieg des titrierbaren H^+ sich verdreifachen kann (12). Der Elektrolytzuwachs durch die Gefrierkoagulation verteilt sich auf HCl und $[AuCl_4] \cdot H^+$. Dabei stellte sich sowohl im hochgereinigten Sol als auch bei weniger gereinigten unter Berücksichtigung der vor dem Ausfrieren vorhandenen HCl das molekulare Verhältnis der zugewachsenen HCl zum bestimmbaren $H[AuCl_4]$ wie 2 : 1. Das entspricht dem von WOHLWILL zuerst formulierten Auro-Auri-Gleichgewicht

$$3\ [AuCl_2]\ H \rightarrow 2\ Au + 2\ HCl + [AuCl_4] \cdot H.$$

Durch die starke Konzentrierung der Chlorogold-

sole beim Ausfrieren findet eine Ablösung der ionogenen Komplexe des Goldsols statt. Dieser Vorgang setzt sich durch 8—10 Tage beim Stehenlassen der Gefrierflüssigkeit mit dem Sol fort, wobei ein weiterer Leitfähigkeitsanstieg selbst um 16% erfolgt. Er kann durch Kochen stark beschleunigt werden. Alle beobachteten Erscheinungen werden durch den Zerfall einer vom Goldsol abgelösten, an ihm jedoch beständigen Aurochlorwasserstoffsäure verständlich.

Durch fortschreitende EDek. von Chlorogoldsolen bilden sich Sole mit dem Mischkomplex $[Au(OH)Cl]^- \cdot H^+$. Diese setzen bei der Gefrierkoagulation äquivalente Mengen H und Cl frei nach der Gleichung

$$3\,[Au(OH)Cl]\,H \rightarrow Au(OH)_3 + 3\,HCl + 2\,Au.$$

Restituiert man aus diesen Solen das reine Chlorogoldsol durch HCl-Zusatz, so verschwinden in Summa 4 HCl, die als $[AuCl_4]\,H$ in der Gefrierflüssigkeit auftreten und durch die Cl^--Titration nach der Reduktion des Komplexes genau nachweisbar sind (14).

Die Ablösung der ionogenen aufladenden Komplexe durch das Ausfrieren hängt mit der Inaktivierung der Gegenionen infolge hochgradiger Konzentrierung der Sole zusammen. Der Vorgang ist einigermaßen verwickelt. Einerseits macht die gegenseitige Annäherung der entladenen Solteilchen die Gitterkräfte zwischen den Neutralteilen derselben wirksam. Andererseits bewirkt die Anlagerung der Gegenionen eine Kontrapolarisation (V. GOLDSCHMIDT) in der anionischen Koordinationssphäre der Komplexe. Es wird ganz vom Verhältnis der Ablösungsarbeit des ganzen ionogenen Komplexes zum Energieaufwand für die Spaltung im Komplex selbst abhängen, welcher von beiden Fällen bei der „Gefrierkondensation" des Sols eintritt. So sind die Komplexe $[AuBr_2]H$ leichter in das unlöslichere AuBr und im HBr spaltbar, analog etwa den Chloro-Hydroxo-Mischkomplexen, während die reinen Chlorogoldkomplexe fast zur Gänze unter Dismutierung vom Gold abgelöst werden.

5.

In manchen Punkten abweichend vom Goldsol liegen die Verhältnisse beim *Pt-Sol*, das infolge der stärker sauren Natur seiner Oxyde schon durch Zerstäubung in reinem Wasser als Hydroxosol mit H^+ als Gegenionen darstellbar ist. Die wichtigsten Kenntnisse über dieses Hydroxosol verdanken wir grundlegenden Arbeiten des auf dem Boden der hier vertretenen Lehre stehenden australischen Forschers S. W. PENNYCUICK (15). Dieser zeigte, daß wir bei diesem Pt-Sol mit zweierlei Reaktionen an der Teilchenoberfläche zu rechnen haben: einerseits mit den durch andere Kationen abtauschbaren Gegenionen des ionogenen Komplexes, andererseits mit der Reaktionsfähigkeit nichtionisierender Oxyde, die gleich Säureanhydriden mit Basen reagieren und aus zugesetzten Salzen unter Aufnahme der Basen hydrolytisch Säure freisetzen können. Dabei werden neue aufladende ionogene Komplexe gebildet. Die Hydroxosole des Pt koagulieren beim Ausfrieren ohne Leitfähigkeitsanstieg. In der Gefrierflüssigkeit ist eine komplexe Säure des Pt, wahrscheinlich die Hexahydroxosäure, nachzuweisen. Beim Kochen des Sols erfolgt unter starker Zunahme der Leitfähigkeit eine Vermehrung des titrierbaren H^+ sowohl im Sol als auch in der Gefrierflüssigkeit. In oxydärmeren Solen (im N_2-Strom hergestellt) führt schließlich die Säureabgabe bei längerem Kochen zur Koagulation. Zur Zeit der Versuche PENNYCUICKS war die Möglichkeit der Dismutierung einer Verbindung mit niederer Wertigkeitsstufe des Metalls bei der Komplexablösung nicht bekannt. Er hat deshalb die Gefrierflüssigkeit als das unveränderte Dispersionsmedium des Sols angesehen. Nach den Erfahrungen am Golde erscheinen jedoch die Beobachtungen beim Ausfrieren und Kochen der Pt-Hydroxosole auch vereinbar mit der Bildung sekundärer Produkte infolge Zerfalles einer Platosauerstoffsäure. Eine Entscheidung ist vorläufig nicht zu treffen.

Im allgemeinen liefern Chlorosole infolge der Möglichkeit der Chlortitration, mit und ohne Reduktion am Komplexe, mehr Anhaltspunkte in konstitutiver Hinsicht als Hydroxosole. Wir haben deshalb Versuche[1] unternommen, Chlorosole des Pt durch Zerstäubung in HCl herzustellen und mittels EDek. zu reinigen und zu konzentrieren. Die Sole sind sehr empfindlich, und man darf deshalb die Elektrodenspannung nicht über 2 Volt halten. Es gelang so, bis zu 2 g Pt/l zu kommen. Die Sole enthalten relativ große Mengen titrierbares $[H^+]$ und kein titrierbares Cl^-. Beim Ausfrieren sinken Leitfähigkeit und $[H^+]$ in der Überzahl der Fälle etwas ab, gleichzeitig tritt titrierbares Cl^- in der Gefrierflüssigkeit auf. Pt ist darin nur in Spuren nachweisbar (etwa $2 \cdot 10^{-6}$ n), und durch Reduktion wird das titrierbare Cl nur um wenige Prozente vermehrt. Es ist also hauptsächlich HCl beim Ausfrieren freigesetzt worden neben verschwindend kleinen Mengen einer Chloro-Platinsäure. Dagegen ließ sich aus dem gewaschenen Gefrierkoagulat mittels Reduktion noch etwa $^1/_3$ der gesamten auffindbaren Cl-Menge gewinnen. Die Relation H : Cl schwankt zwischen 1 : 2 bis 1 : 3. Mit Barytlauge läßt sich fast genau die doppelte Menge H^+ titrieren wie mit NaOH.

Alle diese Beobachtungen lassen sich am besten überblicken unter der Annahme, daß beim Pt-Chlorosol ein aufladender Komplex $[Pt(OH)_2Cl_2]H_2$ bzw. $[Pt(OH)Cl_3]H_2$ vorhanden ist, wie er sehr leicht durch Hydrolyse der Platochlorwasserstoffsäure entsteht. Dieser Komplex würde, infolge der Unlöslichkeit des Platooxychlorides, beim Ausfrieren unter Abgabe von HCl aufgespalten werden und nur zu einem verschwindenden Anteil dismutieren. Das Platooxychlorid bleibt am Gel fest-

[1] Mit TH. SCHILD, noch nicht veröffentlicht.

gehalten. Die leicht eintretende Komplexspaltung gestattet (— wie beim Bromogoldsol —) nur eine äußerst vorsichtige Anwendung der EDek. Die bisherigen Untersuchungen am Pt-Sol stellen zweifellos nur erste Schritte auf einem wegen der Beziehungen zur Katalyse besonders wichtigen Gebiete dar.

Die *Silbersole* (16) fügen sich vollständig in den Rahmen der bei den anderen Edelmetallsolen gefundenen Gesetzmäßigkeiten, soweit dieselben durch den Aufbau der ionogenen Komplexe bestimmt sind. Die in Lauge oder Ammoniak hergestellten reinen Hydroxosilbersole sind gegen CO_2 und ED. außerordentlich empfindlich und flocken auch beim Stehen an der Luft aus. Dagegen sind die in reinster verdünnter HCl herstellbaren Chlorosilbersole CO_2-resistent und durch EDek. zu reinigen und zu konzentrieren. Die in Alkalichloriden bereiteten Zerstäubungssole enthalten Mischkomplexe und nehmen in ihrem Verhalten eine Mittelstellung ein. Sie sind wohl CO_2-empfindlich, lassen sich jedoch durch vorsichtige ED. reinigen und in Azidoide überführen. Die Besonderheiten der Ag-Sole kommen vor allem in der Bildung von molekulardispersem $Ag \cdot OH$ neben dem Sol, ferner in der Reaktion mit Ammoniak, das durch Entstehung des komplexen Gegenions $Ag(NH_3)_x$ stabilisierend wirkt und in der hohen Lichtempfindlichkeit zum Ausdruck.

6.

Im Zusammenhange mit den hier erörterten Beziehungen zwischen kolloidalen Zustandsänderungen und der Konstitution der aufladenden, ionogenen Komplexe ist es von Interesse, diese Beziehungen bei jenem Umbau derselben zu verfolgen, der die *Umladung von Kolloiden* bei der Erscheinung der sog. „unregelmäßigen Reihen" begleitet. Wir wollen dies an dem Beispiel der hochgereinigten Eisenoxydsole durchführen, dem wir [mit Herrn Assistenten H. NEURATH (17)] eine größere Versuchsreihe gewidmet haben. Ein durch Kochen von verdünnter Eisenchloridlösung gewonnenes Eisenoxydsol läßt sich mittels vielfacher EDek. außerordentlich reinigen und konzentrieren. Man gelangt so zu prachtvollen, vollständig stabilen neutralen Solen von konstanter Bruttoleitfähigkeit $2-5 \cdot 10^{-6}$ r.O. und einem $p_H = 6 \cdot 8$. Sie bestehen praktisch nur aus den positiven Kolloidionen und ihren Gegenionen Cl. Als aufladend kommt nur ein einwertiges Ion FeO^+ oder $Fe(OH)_2^+$ in Frage. Sowohl durch *Kochen* als auch *Schütteln* wird das Sol klumpig koaguliert neben einer roten Flüssigkeit, welche feindisperse Solteilchen enthält. Leitfähigkeit und Cl-Gehalt sind darin bei völlig neutraler Reaktion außerordentlich angestiegen. Beim *Ausfrieren* koaguliert das Sol vollständig in seidigen kristallinischen Schlieren von Goethit unter Abgabe von HCl, erkennbar an der Erhöhung der Leitfähigkeit, sowie der H^-- und Cl^--Aktivität in der wasserklaren Gefrierflüssigkeit. Der aufladende Komplex wird hier bei der Kristallisation des eingeengten Sols hydrolytisch zerlegt.

Solche hochgereinigten Eisenoxydsole werden von höheren Konzentrationen von Salzen mit 4wertigem Anion K_4FeCy_6 oder $K_4P_2O_7$ zu einem negativen klaren Sol umgeladen, nicht jedoch von einem neutralen Salz mit 3wertigem Anion wie K_3FeCy_6. In niederen Konzentrationen 3- oder 4wertiger Anionen wird das Sol geflockt. Wir sind nun nicht imstande, diese Flockung durch weiteren Zusatz von neutralem Salz mit 4wertigem Anion zu einem negativen Sol zu zerteilen. Die Umladung unseres Eisenoxydsols erfolgt also nicht bei *fraktioniertem* Zusatz (in 2 Portionen) von 4wertigem Anion in jener Gesamtmenge, die auf einmal zugegeben zur Bildung eines negativ umgeladenen Sols führt. Durch das 3- oder 4wertige Anion in flockender Menge wird der ionogene aufladende Komplex blockiert, eine weitere Anlagerung von Anion ist nicht möglich. Andere Beobachtungen lehren, daß beim Eisenoxydsol praktisch die dem höherwertigen Anion äquivalente Menge des Gegenions Cl^- freigesetzt wird und daneben nur eine kleine Menge OH^-, die das p_H etwas erhöht. Das mehrwertige Anion reagiert also in der Hauptsache mit dem aufladenden Komplex, etwa mit $Fe(OH)_2^+ \cdot Cl^-$, nicht aber mit einem neutralen Oxyd der Teilchenoberfläche. Aus der Unmöglichkeit der Umladung mit 3wertigem Anion scheint uns hervorzugehen, daß die Reaktion desselben nicht unter brückenartigem Zusammenschluß dreier benachbarter $Fe(OH)_2^+$, sondern im Sinne $Fe(OH)_2Cl + K_3(FeCy_6) \rightarrow Fe^3[FeCy_6] + 2\,KOH + KCl$ erfolgt. Die freien OH-Ionen würden sogleich in die benachbarten ionogenen Komplexe unter Verdrängung des Cl eintreten. Das wäre zugleich das chemische Bild[1] einer *Polarisation der Oberflächenladung* durch ein auftreffendes *mehrwertiges* Anion. Die Umladung durch das 4wertige Anion (Typus I) würde etwa für Pyrophosphat mittels einer Reaktion am ionogenen Komplex vom Typus

$$Fe^3(OH)_2 \cdot Cl + Na_4P_2O_7 \rightarrow [Fe \cdot P_2O_7]^- \cdot Na^+ + 2\,NaOH + NaCl$$

versinnbildlicht.

Anders ist der Umbau des aufladenden Komplexes durch Zusatz von Lauge oder alkalisch hydrolysierender Salze, etwa mit 3wertigem Anion, wie Phosphat oder Citrat. Es hat sich gezeigt, daß hier die Umladung (Typus II) stets durch eine überschüssige OH-Gruppe erfolgt, wobei in niederen Konzentrationen die Entladung in Lauge durch OH, bei den Salzen mit höherwertigem Anion unter gleichzeitiger Mitwirkung des Anions stattfindet. Das Modell dafür bildet etwa die Überführung eines Hydroxyds in ein Ferrat

$$Fe(OH)_2 \cdot Cl + KOH \rightarrow Fe(OH)_3 + KCl$$
$$Fe(OH)_3 + KOH \rightarrow Fe(OH)_4^- \cdot K^+.$$

[1] Ein solches wurde zum erstenmal entwickelt bei PAULI-VALKO, Elektrochemie der Kolloide, S. 136. 1929.

Die Umladung durch die angeführten, kurz als „OH-Gruppe" bezeichneten Elektrolyte erfolgt, im Gegensatze zu der durch 4wertige Anionen, auch an Flockungen mit 3- oder 4wertigen Anionen neutraler Salze, z. B. Ferri- oder Ferrocyankali, aber auch an allen Flockungen durch einzelne Glieder der „OH-Gruppe" mittels Zusatz der gleichen oder anderer Glieder dieser Gruppe. Der neugebildete negative Komplex kann alle Variationen zwischen $[Fe^3(OH)_4]^-$ und $Fe^3[An^3 \cdot OH]^-$ aufweisen. Daß nun dieser neue Hydroxokomplex aus dem ursprünglichen aufladenden ionogenen Komplex des positiven Sols und nicht aus neutralem Oxyd an der Teilchenoberfläche gebildet wurde, geht daraus hervor, daß die Umladung einer Ferrocyanidflockung mittels OH-Eintritt durch einen weiteren Zusatz von Ferrocyanid verhindert wird. Durch OH-Zugabe in genügender Menge wird zunächst das $[FeCy_6]^{4-}$ verdrängt und umgekehrt durch den Überschuß von $[FeCy_6]^{4-}$ wird der Eintritt von OH in den Komplex gehemmt. Sämtliche wirksamen Ionen haben einen und denselben Angriffsort, den ionogenen Komplex des ursprünglichen Sols. Das wäre auch nach der Herstellungsweise unserer Sole und dem refraktären Verhalten ihres Oxyds gegen Säure und Lauge durchaus zu erwarten.

Die nach Typus I (mit $[FeCy_6]^{4-}$ oder $[P_2O_7]^{4-}$) umgeladenen Sole sind nun in charakteristischer Weise vom Hydroxotypus II unterschieden. Nur die letzteren negativen Sole werden von CO_2 glatt geflockt, die ersteren sind gegen CO_2 vollständig stabil. Das Verhalten erinnert völlig an die Unterschiede der Halogeno- und Hydroxo-Edelmetallsole.

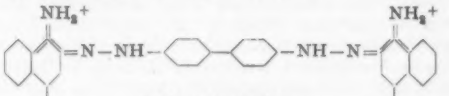
Zum Unterschiede vom Umladungstypus I werden ferner unsere negativen Hydroxosole II, da es sich dabei um die Neutralisation des überschüssigen OH im Komplex handelt, durch *äquivalente* Mengen von Säuren der verschiedensten Stärke geflockt. Hingegen lassen sich unsere negativen umgeladenen Sole vom Typus I erst durch höhere Säurekonzentrationen koagulieren, und da in diesem Falle die Flockung durch die Vermehrung der H^+-Ionen in der Gegenionenatmosphäre der Kolloidteilchen eintritt, ist hier die *H^+-Aktivität*, also die Säurestärke, maßgebend.

Schließlich ist die Restitution des ursprünglichen positiven Sols aus dem umgeladenen negativen Hydroxosol durch fortlaufenden Zusatz einer starken Säure mit 1wertigem Anion möglich. Dabei erfolgt erst Flockung durch Neutralisation und bei anschließender Säurezugabe völlige Peptisation zum positiven Sol. Auch hier ist demnach ein reversibler Kreisprozeß im aufladenden Komplex durchführbar, wie etwa zwischen Hydroxo- und Chlorogoldsol, nur mit dem Unterschiede, daß im letzteren Falle der gesamte Anionenumtausch auf die erste Koordinationssphäre des Komplexes beschränkt bleibt und eine Änderung seines Ladungszeichens wegfällt.

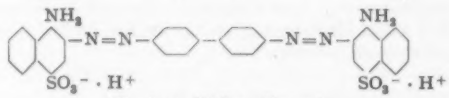
7.

Wir wollen uns nun einigen Beispielen *organischer Sole* zuwenden, welche bemerkenswerte konstitutive Abhängigkeiten des elektrochemischen und kolloiden Verhaltens erkennen lassen. Dabei soll von den Proteinen, den Seifen und der Stärke abgesehen werden, die den Gegenstand ausführlicher monographischer Bearbeitungen[1] gebildet haben.

Durch gründliche Elektrodialyse von *Kongorot* läßt sich das rein azidoide, physikalisch-chemisch gut definierte *Kongoblausol* gewinnen (18). Als Neutralteil dieses Sols darf man die blaue, chinoide, zwitterionische Form (I) ansehen.



I. blaue chinoide Form



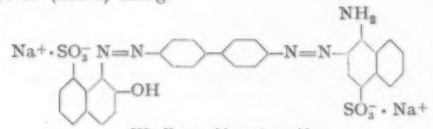
II. rote, azoide Form Kongorot.

Es handelt sich hier um zwei stark saure Sulfogruppen auf der einen Seite und zwei schwach basische Imoniumgruppen auf der anderen. Die partielle Hydrolyse an der Aminogruppe durch Lauge stellt unter Umlagerung die azoide, negativ geladene rote Form (II) her, aus der das Kongorot zur Gänze besteht. In unserem Kongoblausol bildet sie den aufladenden, ionogenen Komplex mit H^+ als Gegenionen. Die Hydrolyse einer zwitterionischen Form muß hier als Genesis der negativen Solladung angesehen werden, wie dies auch für reinste Albuminsole gilt. Daraus ergeben sich eine Reihe von Beziehungen zwischen diesen zwei sonst so weit voneinander entfernten zwitterionischen Solarten und ebenso eine Anzahl charakteristischer Verschiedenheiten, die gleichfalls allgemein konstitutiv verständlich erscheinen (19). Der Farbumschlag von Blau gegen Rot geht nun zugleich mit einer starken Änderung des Dispersitätsgrades einher. Aber diese ist nicht die Ursache des Farbwechsels, welcher, in gleicher Weise wie bei der kristalloiden Aminosulfosäure Methylorange (20), auf der intramolekularen Umlagerung chinoid → azoid beruht. Die blaue zwitterionische Form assoziiert nur gleichzeitig stärker wie die polare rote. Der Dispersitätsunterschied im Sinne einer Vergröberung der zwitterionischen Form ist eine *sekundäre* Begleiterscheinung der konstitutiven Änderung. Das Kongorot bildet demgemäß den ionischen Seifenmizellen Mc BAINS im Aufbau verwandte Teilchen, das Kongoblau steht hingegen den anorganischen Lyophoben in mancher Hinsicht näher. Erhitzen des blauen Kongosols steigert die Hydrolyse der

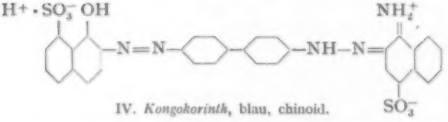
[1] In WO. OSTWALDS Handbuch der Kolloidwissenschaft in Einzeldarstellungen.

Aminogruppe, vermehrt die polare Form auf Kosten der zwitterionischen. Diese Hydrolyse erhöht die freie Gesamtladung, vermindert das Kolloidäquivalent K, d. i. die auf eine freie Ladung entfallende Molekülzahl, und ruft schließlich Umschlag in Rot hervor. Kohlensäure begünstigt (durch Bildung des Imoniumbicarbonates) die zwitterionische Form. Beim Erhitzen wächst die Leitfähigkeit stärker als proportional der Temperatur und bleibt beim Abkühlen infolge der Austreibung der CO_2 und der Desaggregation der Teilchen zunächst höher als die korrespondierenden Ausgangswerte.

Das von WO. OSTWALD in einer Reihe wichtiger Arbeiten hinsichtlich seiner Dispersitäts- und Farbänderungen studierte *Kongorubinsol* kann gleichfalls durch ED. vollständig in die azidoide Form übergeführt werden (18). Sein Verhalten läßt sich durchaus konstitutiv verstehen. Nur die eine Molekülhälfte (III) trägt jedoch hier eine Aminogruppe. Das Kongorubin ist nur in diesem Teil einer Umlagerung zwitterionisch (chinoid) — polar (azoid) fähig.



III. *Kongorubin*, rot, azoid.



IV. *Kongokorinth*, blau, chinoid.

Die andere Molekülhälfte trägt die zweite Sulfogruppe neben einer phenolischen Hydroxylgruppe. Dadurch wird der saure Charakter bedeutend verstärkt, der basische abgeschwächt und ein erheblich größerer Anteil der Moleküle infolge Hydrolyse in die rein polare, anionische rote Form übergeführt. Höhere Gesamtladung und Leitfähigkeit sowie kleineres Kolloidäquivalent sind die Folge. So entfielen für ein Kongoblausol von $3 \cdot 10^{-4}$ m ein Kolloidäquivalent K = 17—18 Farbmoleküle auf eine freie Ladung, während für ein gleichmolekulares blaues Kongorubinsol K = 2 betrug. Stets ist im Kongorubinsol ein freier roter feindisperser Anteil mit dem blauen gröberen im Anlagerungsgleichgewicht. Die Hydrolyse ist von vornherein so hoch, daß die Steigerung der Leitfähigkeit mit der Temperatur nur in einer nahe linearen Kurve zum Ausdruck kommt und eine Begünstigung der zwitterionischen Form durch CO_2 stark zurücktritt. Das dem Kongorubin isomere Kongokorinth (IV) zeigt als azidoides reinstes Sol den sauren Charakter infolge der Annäherung der OH-Gruppe an die Sulfogruppe noch verstärkt, den basischen weiter abgeschwächt (21). Daher ist die polare Form noch mehr begünstigt und damit die Bildung gut leitender ionischer Mizellen. Hingegen steht das Benzopurpurin 4 B in dieser Gruppe von Disazofarbstoffen dem Kongorot nahe, von dem es sich nur durch 2 CH_3-Gruppen am Benzidin unterscheidet. Seine durch ED. gewonnenen blauen Sole korrespondieren in ihrem Verhalten durchaus dem Kongoblausol.

In mehrfacher Hinsicht ein Gegenstück zu den besprochenen Disazofarbstoffen bildet das gleichfalls kolloidgelöste elektropositive *Nachtblau* (21). Dieser Rosanilinfarbstoff hat eine basische Aminogruppe, die unter chinoider Umlagerung in die ionische Imoniumgruppe übergeht. Hier bildet die chinoide blaue elektropositive Form den ionogenen Anteil. Durch ED. geht das feindisperse blaue Sol des Farbsalzes, z. B. des Chlorids, in ein stabiles lilarotes Sol von ausgesprochen gröber dispersem suspensoiden Charakter über. Den Neutralteil bildet darin die durch die ED. hydrolytisch gebildete rote, stark assoziierende Pseudobase, ein Imin, auf welchem polare vereinzelte Imoniumanteile sitzen. Die Gegenionen sind hier entweder OH-Ionen, die an der Luft leicht durch HCO_3-Ionen ersetzt werden oder wahrscheinlicher Reste der ursprünglichen Cl-Ionen, welche, wie bei unserem Eisenoxydsol, die ED. überstanden haben. Erhitzen kann bei diesem Sol nur durch die gesteigerte Ionenbeweglichkeit die überhaupt geringe Leitfähigkeit erhöhen. Eine erhöhte Hydrolyse würde, im Gegensatz zu Kongoblausol, nur den Neutralteil auf Kosten des ionogenen vermehren, also die Gesamtladung verringern. Diese Verhältnisse kommen in dem mehr linearen temperaturabhängigen Anstieg der Leitfähigkeitskurve zum Ausdruck. Von besonderem Interesse ist noch, daß die Verkleinerung des Dispersitätsgrades bei Nachtblau mit der Verschiebung der Farbe gegen Blau, somit des Absorptionsmaximums nach den größeren Wellenlängen, zusammenfällt, also antibat ist dem Verhalten von Kongorot. Dennoch ist der Gang der Assoziation und Farbverschiebung in beiden Fällen einheitlich aus chemisch-konstitutiven Gesichtspunkten zu verstehen.

Zum Schlusse sollen hier noch ganz kurz gewisse Gummiarten, wie Gummiarabicum und Gummi Traganth, wegen des Verhaltens ihrer ionogenen Komplexe angeführt werden. Gummiarabicum (G. a.) enthält auf Grund neuerer Arbeiten (22, 23) eine komplexe Verbindung einer d-Glykuronsäure mit Galaktose, an welche mittels glykosidischer Bindung andere Kohlehydrate (d-Galaktose, l-Arabinose, Rhamnose) angeschlossen sind. Die d-Glykuronsäure kann nach einem von F. WEINMANN (24) angegebenen Verfahren in relativ guter Ausbeute aus G. a. dargestellt werden. Das G. a.-Sol läßt sich durch energische ED. in ein fast aschefreies azidoides Sol (25) überführen, in welchem man die komplexe Glykuronsäure als den aufladenden ionogenen Komplex ansehen kann. Die angeschlossenen Kohlehydrate bilden mit dem nichtionogenen Anteil der Glykuronsäure den Neutralteil. Diese hochgereinigten Gummisole zeigen einen höchst charak-

teristischen Gang der Leitfähigkeit beim Erhitzen, indem diese mit steigender Temperatur bei etwa 70° durch ein Maximum geht, um dann zu sinken (Fig. 3). Wird jedoch das Gummisol neutralisiert, dann wird die $\varkappa$, t°-Kurve nahezu geradlinig mit einer geringen Tendenz sich aufwärts zu krümmen. Dieser Effekt am saueren Sol darf mit

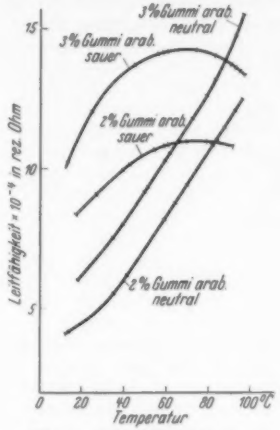


Fig. 3. Gummiarabicum.

Sicherheit auf die Abnahme der Dissoziatinskonstante der aufladenden Säure mit wachsender Temperatur bezogen werden, welche schließlich die Wirkung der mit $t°$ steigenden Ionenbeweglichkeit überkompensiert. Hingegen zeigte eine rein isolierte d-Glykuronsäure kein Maximum, sondern einen linearen Anstieg von $\varkappa$ in unseren Temperaturbereich bis 95°. Die gleichen Verhältnisse wie beim G. a.-Sol fanden sich beim Gummi Traganth (Fig. 4). Durch die Verkettung mit den

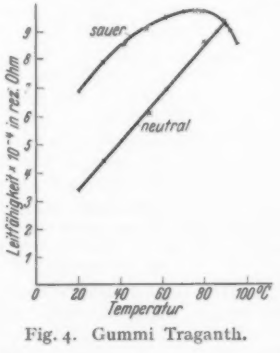


Fig. 4. Gummi Traganth.

Kohlehydraten erscheinen also die elektrochemischen Eigenschaften der Glykuronsäure am Sol wesentlich abgeändert. Allerdings darf nicht übersehen werden, daß auch der Zusammenschluß vieler Säurekomplexe im Kolloidteilchen wichtige örtliche Verschiebungen der Aktivitätsverhältnisse zur Folge haben kann, für die uns zur Zeit die tiefere Einsicht fehlt.

* * *

In ihrer klassischen Epoche waren alle Bestrebungen der Kolloidchemie zunächst darauf gerichtet, möglichst die gemeinsamen Züge in den Erscheinungen kennenzulernen und in allgemeinen Gesetzen zu formulieren. So haben sich in der Elektrochemie der Kolloide allmählich die Brücken zur Theorie der starken, insbesondere der mehrwertigen Elektrolyte schlagen lassen und auf der anderen Seite die allmählichen Übergänge zu den Ladungserscheinungen von Wänden und Membranen. Dringen wir im Kolloidteilchen von der Oberfläche gegen das Innere, dann werden alle Beziehungen und Übergänge zwischen Mischkristall- und Komplexbildung lebendig. Die Fortschritte in der Reindarstellung der Kolloide führen uns schließlich zur Betrachtung der einzelnen Bausteine, zur Möglichkeit, die letzteren bei Erhaltung des kolloiden Charakters in bestimmter Weise zu variieren und die Rückwirkung der konstitutiven Änderung auf das elektrochemische und kolloide Verhalten festzustellen. Eine Systematik auf diesem Gebiete, das heute nur durch einige Beispiele veranschaulicht werden sollte, muß wohl einem späteren Zeitpunkt vorbehalten werden.

Literatur:

1. PAULI u. A. SEMLER, Kolloid-Z. **34**, 145 (1924) — A. SEMLER, Kolloid-Z. **34**, 209 (1924). — 2. Z. physik. Chem. A **167**, 149 (1933). — 3. Z. Elektrochem. **14**, 43 (1908). — 4. J. Chim. physique etc. **5**, 29 (1907). — 5. PAULI u. J. MATULA, Kolloid-Z. **21**, 49 (1917) — PAULI u. G. WALTER, Kolloid-Beih. **17**, 256 (1923) — PAULI u. F. ROGAN, Kolloid-Z. **35**, 131 (1924). — 6. PAULI u. E. VALKO, Z. physik. Chem. **121**, 161 (1926) — Elektrochemie der Kolloide. Wien 1929. — 7. PAULI u. E. SCHMIDT, Z. physik. Chem. **129**, 199 (1927) — PAULI u. A. PETERS, Z. physik. Chem. **135**, 1 (1928). — 8. Zusammenfassung bei PAULI, Naturwiss. **20**, 551, 573 (1932). — 9. PAULI u. F. PERLAK, Kolloid-Z. **39**, 196 (1926). — 10. J. amer. chem. Soc. **37**, 2667 (1915). — 11. F. EIRICH u. PAULI, Kolloid-Beih. **30**, 113 (1930). — 12. PAULI u. ED. RUSSER, Kolloid-Z. **58**, 22 (1932). — 13. F. EIRICH u. PAULI, Kolloid-Z. **67**, 186 (1934). — 14. PAULI u. ED. RUSSER, Erscheint demnächst. — 15. Zusammengefaßt in Kolloid-Z. **49**, 407 (1929) — J. chem. Soc. (Lond.) **1927**, 2600; **1928**, 551 — Z. physik. Chem. A **148**, 413 (1930). — 16. J. LÖFFLER u. PAULI, Kolloid-Z. **60**, 146 (1932). — 17. Z. physik. Chem. A **163**, 351 (1933) — Eine weitere Mitteilung erscheint demnächst. — 18. PAULI u. E. WEISS, Biochem. Z. **203**, 103 (1928) — PAULI u. L. SINGER, Biochem. Z. **244**, 76 (1932). — 19. PAULI, Kolloid-Z. **51**, 27 (1930) — Trans. Far. Soc. **26**, 723 (1930). — 20. F. W. KÜSTER, Z. anorg. u. allg. Chem. **13**, 135 (1897) — Jb. f. Chem. **7**, 64 (1898). — 21. Versuche mit Ing. F. LANG noch unveröffentlicht. — 22. C. L. BUTLER, u. L. H. CRETCHER, J. amer. chem. Soc. **51**, 1519 (1929). — 23. A. J. NORMAN, Biochemic. J. **23**, 524 (1929). — 24. Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 1637 (1929). — 25. PAULI u. E. RIPPER, Kolloid-Z. **62**, 162 (1933).

Eine neue Methode zur Erforschung des Formensehens der Insekten.

Von W. VON BUDDENBROCK, Kiel.

Das Formensehen der Insekten ist bisher nur an Hymenopteren und Schmetterlingen untersucht worden. Gelegentlich einer Studie über die optomotorischen Reaktionen der Insekten gelang es mir, eine Versuchsanordnung ausfindig zu machen, die es erlaubt, mit sehr einfachen Mitteln ein ungefähres Bild vom Formensehen gewisser anderer Insekten zu gewinnen. Das Versuchstier war die Fliege *Eristalis tenax*.

Die Anordnung besteht aus einem horizontalen Laufbrett von etwa 80 cm Länge und 30 cm Breite, das rechts und links flankiert ist durch je eine senkrechte Wand in den gleichen Dimensionen. Beide Wände werden mit bestimmten Papieren bespannt. Die Beleuchtung erfolgt durch eine von der Decke herabhängende Glühlampe, deren Licht durch ein ausgespanntes weißes Tuch einigermaßen diffus gemacht wird. Die Lampe befindet sich senkrecht über dem einen Ende der Laufbahn, sodaß phototaktische Tiere ein gerichtetes Lichtfeld vor sich haben.

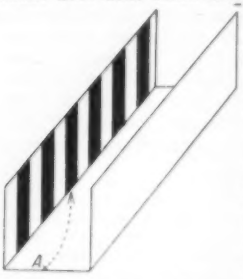


Fig. 1. Versuchsanordnung zur Prüfung des Formensehens der Insekten. Näheres Text.

Beim Hauptversuch wird dem entflügelten Tier die Wahl geboten zwischen einem schwarz-weißen Streifenmuster auf der einen Wand und einer einfarbigen Fläche, die weiß, schwarz oder grau sein kann, auf der anderen Wand. Das Tier startet bei *A*, hat also Gelegenheit auf die Lichtquelle zuzulaufen (Fig. 1). In sämtlichen Versuchen läuft die Fliege aber nicht geradeaus, sondern schräg, oder im Bogen, oder scharf abbiegend nach der Wand, welche die Streifen trägt. Wegen der Einfachheit der Reaktion ist die Beibringung eines ausführlichen Versuchsprotokolls überflüssig. Ich begnüge mich mit der Wiedergabe einiger Spurkurven (Fig. 2 u. 3).

Bei den Streifenmustern, deren weiße und schwarze Streifen stets gleich breit (äquidistant) waren und senkrecht zur Tischebene verliefen, kamen die folgenden zur Anwendung: Streifenbreite 60 mm, 20 mm, 6 mm, 3 mm.

Die Tatsache, daß das Abweichen stets nach der Seite des Streifenmusters erfolgt, ganz gleichgültig, welche Helligkeit die gegenüberstehende Wand besitzt, beweist, daß wir es hier nicht etwa mit einer phototaktischen Reaktion zu tun haben; die Fliege wird vielmehr durch die Musterung angezogen, die auf sie stärker einwirkt als die einfarbige Fläche. Wir haben also ersichtlich ein Phänomen des Formensinns dieser Tiere vor uns, das einer näheren Untersuchung wert ist.

Die erste Frage lautet, ob die Fliege in unserem Versuch auf eine ruhende optische Struktur anspricht oder aber auf die retinalen Verschiebungen reagiert, die notwendigerweise beim Vorbeilaufen an der senkrecht gestreiften Wand entstehen müssen. Zu ihrer Lösung lassen wir dem Tiere die Wahl zwischen einem senkrechten und

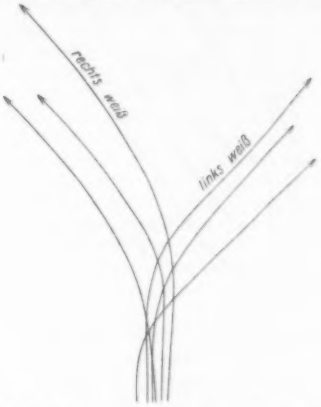


Fig. 2. Spurkurven verschiedener Exemplare von Eristalis bei Gegenüberstellung einer weißen und einer gestreiften Wand. (Streifenbreite 20 mm.)

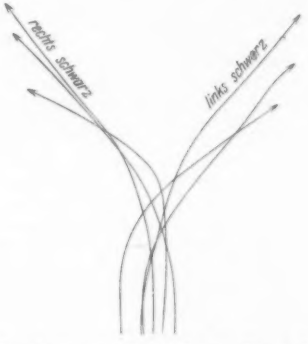


Fig. 3. Spurkurven verschiedener Exemplare von Eristalis bei Gegenüberstellung einer schwarzen und einer gestreiften Wand. (Streifenbreite 20 mm.)

einem horizontalen Streifenmuster von den gleichen Dimensionen (6 mm Streifenbreite). Das Insekt zeigt jetzt meist keine deutliche Hinwendung, weder nach der einen noch nach der anderen Seite. Gewöhnlich geht es schräg auf diejenige Wand zu, auf die es zufälligerweise beim Start etwas eingestellt war, oder es entscheidet sich für die näher gelegene Wand. Nur verhältnismäßig wenige der untersuchten Tiere scheinen eine nicht sehr starke

„Vorliebe" für die horizontalen Streifen zu besitzen. Niemals wurde eine solche für die vertikalen Streifen gesehen. Hieraus folgt mit Sicherheit, daß die retinalen Verschiebungen *nicht* den wirksamen Reiz darstellen. Da dieselben bei den horizontalen Streifen fast gleich Null sind, müßte ein Tier, das auf diese Verschiebungen anspricht, deutlich nach den vertikalen Streifen abweichen.

Nachdem wir diese allgemeine Erkenntnis erlangt haben, können wir jetzt dazu übergehen, die Wirksamkeit verschiedener senkrechter Streifenmuster miteinander zu vergleichen. Die Resultate von Versuchsserie 1 sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. Die jeweils zur Wahl gestellten Streifenbreiten sind einander gegenübergestellt, der Pfeil weist auf die bevorzugte Streifenbreite hin, nach welcher das Tier abweicht. Ein Doppelpfeil bedeutet: keine Entscheidung.

a)	3 mm	⟶	20 mm
b)	6 „	⟶	20 „
c)	3 „	⟶	60 „
d)	6 „	⟷	60 „
e)	20 „	⟷	60 „

Die Reaktionen sind bei a), b) und c) sehr deutlich. Aus a) und b) folgt, daß eine Streifenbreite von 20 mm stärker wirkt als eine solche von 3 oder 6 mm. Der Vergleich von b) und d) lehrt, daß 20 mm wirksamer sind als 60 mm. Denn 20 mm setzen sich gegen 6 mm durch, während zwischen 6 mm und 60 mm keine Entscheidung erfolgt. Aus der Gegenüberstellung von c) und d) läßt sich ableiten, daß 6 mm wirksamer sind als 3 mm, denn 60 mm setzen sich gegen 3 mm durch, aber nicht gegen 6 mm. Wir können also behaupten, daß unter den angewendeten Streifen der von 20 mm Breite ein relatives Optimum darstellt. Die Überlegenheit dieses Streifens über den von 60 mm ist allerdings ziemlich schwach und kommt bei einer direkten Gegenüberstellung beider nicht zum Ausdruck. Dies lehrt die Versuchsreihe e); bei dieser ergibt sich eine sonst nicht beobachtete Merkwürdigkeit: Die Tiere laufen schnurgerade, ohne nach links oder rechts abzuweichen, über die Bahn parallel zur Mittellinie derselben. Man gewinnt den Eindruck, daß die Tiere beiderseits stark geführt werden. Wichtig erscheint es zu betonen, daß das Tier von der Mittellinie aus die 3 mm Streifen unter einem Winkel von mindestens 8 Grad sieht, während der durchschnittliche Öffnungswinkel des Ommatidiums etwa 1,3 Grad beträgt. Das so schwache Reagieren der Fliege auf die 3 mm Streifen erklärt sich also keinesfalls damit, daß die Sehschärfe des Insekts erreicht oder gar überschritten wäre.

Es ist offenbar, daß es bei der geschilderten Anordnung zwei Variabeln gibt, erstens die Streifenbreite und zweitens der Zwischenraum zwischen je zwei schwarzen Streifen. Um größere Klarheit zu gewinnen, wurden anschließend die beiden folgenden Versuchsserien durchgeführt, in denen es nur eine Variable gibt.

Es ergibt sich aus dieser Serie mit großer Deutlichkeit, daß die anziehende Wirkung des Streifenmusters bis zu einer gewissen Grenze um so stärker ist, je geringer die Zwischenräume sind, mit anderen Worten je konturreicher das Muster ist.

Ich habe versucht, den Einfluß des Konturreichtums noch auf eine andere Weise klarzulegen. Es wurden gegenübergestellt ein äquidistantes Streifenmuster von 20 mm Breite und eine Schachbrettanordnung von 20 mm Feldbreite. Beide Anordnungen enthalten Weiß und Schwarz zu je 50 %, aber die Länge der Schwarz-Weiß-Grenzen, die gewöhnlich als Maß des Konturenreichtums betrachtet wird, ist beim Schachbrett genau doppelt so groß. Trotzdem trifft die Fliege zwischen beiden Mustern keine Entscheidung. Dagegen tritt eine sehr deutliche Entscheidung zugunsten des Schachbrettes ein, wenn man ihm die äquidistanten 60 mm breiten Streifen gegenüberstellt. Aus früheren Versuchen (Serie 1) ergab sich, daß 20 mm und 60 mm bei direktem Vergleich nicht unterschieden werden. Aus dem Vergleich dieser beiden letztgenannten Versuche läßt sich ableiten, daß das Schachbrett auch dem 20 mm breiten Streifen überlegen ist. Damit ist der Einfluß des Konturreichtums auf eine zweite Art bewiesen.

Aus dieser Serie ist mit Sicherheit zu schließen, daß bei konstantem Zwischenraum die Breite der schwarzen Streifen von Bedeutung ist, breitere sind etwas wirksamer als schmalere. Allerdings ist auch hier bei 20 mm eine ungefähre Grenze erreicht. Eine noch größere Verbreitung der Streifen ist ohne deutlichen Erfolg.

Aus den beiden Versuchsserien 2 und 3 können wir jetzt ein ungefähres Verständnis unserer Ergebnisse mit den äquidistanten Streifen gewinnen (Versuchsserie 1). Es liegen hier die beiden Bedingungen, die wir in den Versuchsserien 2 und 3 kennen lernten, in Widerstreit miteinander. Je schmaler die Streifen werden, um so geringer ist ihre Einzelwirkung, um so konturreicher wird aber

Versuchsserie Nr. 2: Streifenbreite konstant 20 mm, Zwischenraum variabel.

5	mm	Zwischenraum	⟷	20	mm	Zwischenraum.	Von	8	Tieren	1	positiv	zu	20, 1 zu 5
10	„	„	⟷	20	„	„	„	7	„	0	positiv	wählend	
40	„	„	⟶	20	„	„	„	8	„	5	positiv	zu	20
60	„	„	⟶	20	„	„	„	8	„	7	„	„	20
100	„	„	⟶	20	„	„	„	8	„	8	„	„	20

Versuchsserie Nr. 3: Zwischenraum konstant 100 mm, Streifenbreite variabel.

3	mm	Streifenbreite	⟶	60	mm	Streifenbreite.	Von	8	Tieren	8	positiv	zu	60 mm
6	„	„	⟶	60	„	„	„	8	„	4	„	„	60 „
20	„	„	⟷	60	„	„	„	7	„	1	„	„	60 „

auf der anderen Seite das Muster. Je breiter die Streifen werden, um so wirksamer sind sie ein jeder für sich, aber zugleich wird das Muster zunehmend konturärmer und entsprechend wirkungsloser. Bei 20 mm besteht anscheinend zwischen diesen beiden einander widersprechenden Bedingungen der günstigste Kompromiß.

Nach den Untersuchungen von M. HERTZ ist bei der Biene die Abhebung der Figur sehr bedeutungsvoll für ihre anziehende Wirkung. Um dies bei *Eristalis* nachzuprüfen, wurde ein weißgraues Streifenmuster hergestellt, unter Verwendung des Grau Nr. 5 der Firma Rietzschel (49% Weiß) und verschiedenen Schwarz-Weiß-Mustern gegenübergestellt.

Versuchsserie Nr. 4 mit äquidistanten Streifen.

Weiß-Grau	20 mm	⟷	Weiß-Schwarz	60 mm	
„	20 „	→	„	20 „	
„	20 „	⟷	„	6 „	
„	20 „	←	„	3 „	
„	60 mm	→	„	20 „	
„	60 „	→	„	6 „	
„	60 „	⟷	„	3 „	

Versuchsserie Nr. 5: Graustreifen $^{20}/_{20}$ mm verglichen mit 20 mm Schwarzstreifen bei variablem Zwischenraum.

Weiß-Grau		Weiß-Schwarz	
$^{20}/_{20}$	⟷	$^{20}/_{100}$	2 Tiere positiv zu Grau
$^{20}/_{20}$	⟷	$^{20}/_{60}$	alle Tiere unentschieden
$^{20}/_{20}$	→	$^{20}/_{40}$	von 14 Tieren 5 positiv zu Schw.
$^{20}/_{20}$	→	$^{20}/_{20}$	alle Tiere positiv zu Schwarz

Es geht aus diesen Versuchen wohl hervor, daß ähnlich wie bei der Biene auch hier die Abhebung eine gewisse Rolle spielt, denn Schwarz ist wirksamer als Grau, aber sehr stark kann der Einfluß der Abhebung nicht genannt werden. So erwiesen sich von 20 geprüften Tieren bei der Gegenüberstellung von äquidistanten Grau- und Schwarzstreifen von 20 mm Breite 11 Tiere als unentschieden, die Versuche der Serien 4 und 5 konnten daher nur mit einer Auswahl besonders gut reagierender Tiere durchgeführt werden.

Es ist selbstverständlich, daß mit den hier mitgeteilten Versuchen die neue Methode zur Erforschung des Formensehens nicht erschöpft ist. Experimente mit anderen Insekten sind im Gange. Aber schon jetzt kann wohl das folgende Fazit gezogen werden: Der bei diesen Laufreaktionen zutage tretende Formensinn hat kaum etwas mit dem Futtersuchen zu tun, wohl aber wird durch ihn die Richtung der Bewegung also auch des Fluges bestimmt. Damit ist eine Frage angeschnitten, die biologisch einigermaßen bedeutungsvoll erscheint. Wohin fliegt das Insekt? Daß hier keine Willkür herrscht, sondern bestimmte Gesetze, kann als sicher gelten, und wir lernen hier wenigstens einen der mitbestimmenden Faktoren kennen: Das Insekt wird rein reflektorisch nach derjenigen Seite abgelenkt, auf welcher dem Auge ein stärker wirkendes Muster sich bietet. Zu welchen Konsequenzen in biologischer Hinsicht dies führen muß, bedarf weiterer Untersuchungen.

Kurze Originalmitteilungen.

Unter Mitwirkung von MAX HARTMANN, MAX v. LAUE, CARL NEUBERG, ARTHUR ROSENHEIM und MAX VOLMER.
Für die kurzen Originalmitteilungen ist ausschließlich der Verfasser verantwortlich.

Diploide Parthenogenese bei Hydrobia jenkinsi Smith (Prosobranchia).

Bei der Untersuchung der Parthenogenese von Hydrobia jenkinsi ergab sich, daß die parthenogenetisch sich entwickelnden Eizellen nur einen einzigen Richtungskörper abschnüren (Lebendbeobachtung und Schnitte). In somatischen Mitosen (Furchungs- und frühe Embryonalstadien) beträgt die Chromosomenzahl 20—22; die gleiche Zahl tritt in den Tochterplatten der Reifungsteilung auf, doch finden sich hier noch Besonderheiten, die der Klärung bedürfen. Syndetische Stadien fehlen. Die rein thelytok sich fortpflanzende Art hat demnach eine diploide (somatische) Parthenogenese.

Gießen, Zoologisches Institut, den 11. Januar 1935.
ARTHUR RHEIN.

Besprechungen.

POLITZER, GEORG, **Pathologie der Mitose. Protoplasma-Monographien.** Bd. 7. Berlin: Gebr. Borntträger 1934. VII, 238 S. und 113 Abbild. 14 cm × 22 cm. Preis geb. RM 16.20.

Von den 4 Abschnitten des Buches: A. Morphologie der abnormen Karyokinese, B. Über Störungen des Kernteilungsrhythmus, C. Vergleichende Ätiologie der abnormen Karyokinese, D. Das Spezifitätsproblem, sind die beiden ersten Abschnitte, wie überhaupt durchweg die morphologischen Darstellungen am besten geglückt. Denn hier bringt der Verfasser im wesentlichen eigene, in seinen und seiner Schüler Arbeiten niedergelegten Beobachtungen über die Wirkung von äußeren Reizen (Röntgenstrahlen, Vitalfarbstoffen, Narkotika usw.) auf den Mitosenablauf in den Zellen des Hornhautepithels von Salamanderlarven. Es wird geschildert, wie es durch Veränderungen der Chromosomenoberfläche zu Verklebungen einzelner Chromosome oder zu einer Verschmelzung aller Chromosome zu einer gemeinsamen Masse kommt. Solche Veränderungen bezeichnet POLITZER als Pyknose der Chromosomen, welche die Ursache sein kann für Pseudoamitosen oder, wenn hochgradig, zum Untergang der betreffenden Zellen führt. Als zweite häufige pathologische Erscheinungsform der Mitose wird die Ablenkung von Chromosomen (Rhexis) und die dadurch bedingte Teilkernbildung, und weiter die Chromosomenfragmentation geschildert. Die Abbildungen sind, wie auch im ersten Abschnitt, fast durchweg den Originalarbeiten von POLITZER und seinen Mitarbeitern entnommen. Von den zahlreichen Arbeiten über Chromosomenzerfall und -verlust auf zoologischem, z. B. Drosophilaarbeiten, und botanischem Gebiet, werden allzu einseitig nur die schönen Arbeiten von BLEIER berücksichtigt. Diese, nicht nur an dieser Stelle bemerkbare Einseitigkeit, ist bedauerlich. Denn in einer Monographie erwartet man eine Zusammenfassung des ganzen Gebietes, aus der allein allgemeine Folgerungen gezogen werden können. So bleibt die Darstellung allzusehr am Morphologischen haften. Um diese Kritik zu

belegen, sei ein Beispiel herausgegriffen: Ein näheres Eingehen auf die bekannte Tatsache, daß solche Chromosomenbruchstücke verloren gehen, welche die Spindelanheftungsstelle verloren haben, hätte vielleicht mehr Licht auf die Erscheinung der Chromosomenablenkung in den Spindelfiguren werfen können, als der hypothetische Hinweis auf eine mögliche „frühzeitige Schädigung der achromatischen Abschnitte der Chromosome" nebst einer möglichen „Schädigung des achromatischen Teilungsapparates".

Während die in dem ersten Abschnitt geschilderten pathologischen Mitosen sich durch ein abnormes Verhalten des Chromatins erklären lassen, bespricht POLITZER in dem folgenden Abschnitt Polarisationsstörungen der Karyokinese infolge von Zugrundegehen der Spindel (z. B. unter dem Einfluß der Narkotika) und weiter die Bildung von Monastern und Polyastern. Ferner die Entstehung von Riesenzellen infolge von Zellverschmelzungen oder Unterdrückung der Zelleibteilung trotz vollzogener Kernteilung. Man gewinnt den Eindruck, daß hier, seit die Anregungen BOVERIS fehlen, ein recht vernachlässigtes Gebiet der Zytologie vorliegt, dessen Wichtigkeit eigentlich durch das Vorhandensein von heterotypischen Teilungen in der Karzinomzelle genügend beleuchtet wird.

Auch in dem weiteren Kapitel über Kern- und Zellteilungsrhythmus sind vorwiegend eigene Arbeiten besprochen. Die ausführliche Darstellung der Zählmethodik wird sehr erwünscht sein, zumal ja die Mitosenzählung auch hinsichtlich der viel umstrittenen mitogenetischen Strahlungen, deren Existenz POLITZER ohne wesentliche Diskussion als bewiesen annimmt, außerordentlich wichtig ist. Für den Nachweis der Teilungshemmung und des Teilungsstillstandes im Bereiche der Untersuchungen über die Wirkung von Strahlen und chemischen Agentien auf die Zellen, scheint mir die Methode (Zählung der einzelnen Teilungsphasen in einem bestimmten Gesichtsfeld) gute Resultate zu liefern. Besonders gute Resultate ergeben sich zur Beurteilung der schädigenden Wirkung der Röntgenstrahlen.

In den letzten Abschnitten (C bis D) wird unter anderem die Zellteilung im Karzinom, die Meiose der Bastarde, die Spezifität der Zellschädigung, besprochen. Die Behandlung ist ziemlich summarisch. Neue Gesichtspunkte, z. B. zum Krebsproblem werden nicht gefunden. Über die abnorme Meiose bei Bastarden könnten Genetiker ein reichhaltigeres Material zusammenstellen.

Der Verlag hat dem Buch eine vorzügliche Ausstattung gegeben. Das ausführliche Literaturverzeichnis erhöht den Wert des Buches als Nachschlagewerk.

PAULA HERTWIG, Berlin.

Handbuch der Zoologie. Eine Naturgeschichte der Stämme des Tierreichs. Gegründet von WILLY KÜKENTHAL. Unter Mitarbeit zahlreicher Fachgelehrten herausgegeben von THILO KRUMBACH. Zweiter Band. Zweite Hälfte. Mit 806 Figuren im Text. Berlin und Leipzig: de Gruyter 1928—1934. Preis brosch. RM 100.—, geb. RM 109.—.

Wenige Monate nach Erscheinen des Bandes 2, 1 liegt nun auch 2, 2 abgeschlossen vor. Er umfaßt die Vermes polymera, die Priapulida, Sipunculida und Echiurida. Jedesmal, wenn man einen Band dieses vorzüglichen Handbuches durcharbeitet, hat man denselben Eindruck: Wie verallgemeinert und schematisiert sind doch unsere Vorstellungen von den einzelnen Tiergruppen, und welche Fülle von durchaus nicht belanglosen Abwandlungen des Planbildes bietet sich dem Auge des Sonderkenners dar, und immer wieder wird man dankbar die Leistung und das Verdienst des Verlages und der Bearbeiter anerkennen für die Fundgrube, die sie der tierkundlichen Wissenschaft mit diesem Handbuch erschlossen haben. REISINGER gibt zunächst eine allgemeine Naturgeschichte der Polymera, die in Archiannelida, Polychaeta und Clitellata zerfallen (6, S. 1—32). Von allgemeinerem Interesse ist die Darstellung der Theorien über die Herkunft der Metanephridien und ihre Beziehungen zu Protonephridien und Gonoducten, die Abschnitte über Furchung und Zellineage, über trochephorales und imaginales Mesoderm und über die Stammesgeschichte der Gruppe. Nach REISINGER kann als Stammform für die Ableitung der Anneliden nur ein einfach gebautes Turbellar, etwa vom Acoelen- oder Microstomum-Plan in Frage kommen. „Wachsende Bedeutung der Somatoblasten, vor allem von 4 d, im Entwicklungsgeschehen, mag den inneren Anlaß zur Ausgestaltung des Entomesoderms gegeben haben, nachdem schon vorher eine simultane, vielleicht durch äußere Momente bedingt unvollständige Zerlegung des Mesodermstreifen in wenige larvale Segmente (larvales Mesoderm) vorangegangen war." Wem solche Fragen nach stammesgeschichtlichen Zusammenhängen überflüssig und heute von geringer Bedeutung zu sein scheinen, der muß sich wenigstens darüber klar sein, wie solche Theorien zumindest eingehendste Beschäftigung mit den in Frage kommenden Tiergruppen nach allen Richtungen hin verlangen, daß sie ständig Anlaß zu neuen Untersuchungen sind und damit zur Aufdeckung neuer Tatbestände führen. HEMPELMANN behandelt dann ausführlich die Archianneliden und Polychäten, und zwar wegen zahlreicher Übereinstimmungen im Zusammenhang (7, 1—212). Sehr ausführlich werden nach dem Plan des Handbuches die einzelnen Abschnitte über Bau und Naturgeschichte dieser Tiergruppe durchgeführt, zum Schluß die Frage nach der stammesgeschichtlichen Herkunft. Wenig bekannt ist hier die SEDGWICKsche Theorie von der Ableitung der Metamerie der Anneliden von der Zyclomerie anthozoen-ähnlicher Coelenteraten. Bei der uns durch HEMPELMANN eindringlich vor Augen geführten erstaunlichen Mannigfaltigkeit dieser Gruppe ist es verständlich, wenn der Bearbeiter uns darauf hinweist, wie lückenhaft auf den wichtigsten Gebieten selbst unsere heutigen Kenntnisse der Polymera sind. Von den Clitellaten steuert zunächst MICHAELSEN, der Altmeister der Gruppe, den Beitrag über die Oligochäten (etwa 2400 Arten) bei (8, 1—118). Eingehend werden auch hier die verwandtschaftlichen Beziehungen behandelt. Die Hirudineen (etwa 300 Arten) sind von I. A. SCRIBAN und H. AUTRUM vorzüglich bearbeitet (8, 119—352). Als allgemeinstes Unterscheidungsmerkmal dieser Ordnung gegenüber den Oligochaeten ist die Lage der Hoden (stets hinter den Ovarien) und die konstante Segmentzahl von 33 anzusehen. Die Bearbeitung der wenig bekannten und artenarmen Priapulida verdanken wir BALTZER (9, 1—13). Nach ihm können am ehesten verwandtschaftliche Beziehungen zwischen dieser merkwürdigen Gruppe und den Kinorhynchen bestehen, jedenfalls haben sie mehr Wahrscheinlichkeit als andere Verwandtschaften. Der gleiche Verfasser belehrt uns über die Sipunculida (9, 15—61). Die gesonderte Behandlung zeigt, daß wegen der zahlreichen Verschiedenheiten, die zwischen Sipunculida und Echiurida bestehen, die Gruppe der Gephyreen ganz aufgelöst wird. In bezug auf die Stellung dieser umstrittenen, etwa 250 Arten umfassenden Gruppe kommt der Verfasser zu dem Ergebnis, daß sie unsegmentierte oder segmentarme und die Segmentierung erst beginnende Coelhelminthen sind, die auf tieferer

Stufe als die Anneliden stehen. Außer zu den Ringelwürmern bestehen auch Beziehungen zu den Mollusken, die ja beide eine gemeinsame Wurzel haben. Die Bearbeitung der Echiurida stammt ebenfalls von BALTZER (9, 63—168). Es braucht nicht erst hervorgehoben zu werden, daß der Erforscher und beste Kenner des Gebietes im Rahmen der Gruppe die merkwürdige Geschlechtsbestimmung von Bonellia ausführlich darlegt und die darüber aufgestellten Theorien bespricht. Die Echiuriden (etwa 60 Arten) stehen den Anneliden in mehreren Organen näher als die Sipunculida. Sie haben in der Larve Proto-, im erwachsenen Zustand Metanephridien, die meist als Gonoducte gebraucht werden, vor allem aber Borsten vom Annelidentypus. Sie müssen aber wahrscheinlich doch als selbständige Klasse aufgeführt werden. Den Beschluß des Bandes macht das Inhaltsverzeichnis von 109 Seiten.

P. SCHULZE, Rostock.

Mitteilungen aus verschiedenen biologischen Gebieten.

Die physikalischen und chemischen Bedingungen der Erhaltung von Wirbeltierresten in der Braunkohle des Geiseltals[1]. Wenn wir in der Braunkohle tierische Fossilien überhaupt finden, so müssen wir uns immer darüber im Klaren sein, daß ihre Erhaltung nur unter ganz besonderen Umständen möglich war. Selbstverständlich war die Fauna zur Zeit der Braunkohlenbildung überall und stets reichhaltig, und doch lehrt die Erfahrung, daß bei der Diagenese der Humusgesteine gewöhnlich nur die Pflanzen erhalten bleiben, während tierische Fossilien fast immer restlos zerstört werden. So sind die Fossilfundstellen des Geiseltales eines der markantesten Beispiele dafür, daß selbst innerhalb eines einheitlichen Ablagerungsbezirkes nur an besonders begünstigten Stellen tierische Überreste erhalten bleiben, und daß diese Erhaltung dem Zusammentreffen einer Reihe günstiger Umstände zuzuschreiben ist. Sind aber einmal diese Bedingungen optimal erfüllt, dann sind nicht nur die Hartgebilde, sondern auch Weichteile und Farbstoffreste erhalten. Daß in der Braunkohle überhaupt etwas erhalten bleibt, setzt zunächst einmal eine rasche Einbettung und verbunden damit Sauerstoffabschluß und Fernhaltung zerstörender Organismen voraus. Eine endgültige Konservierung ist jedoch damit bei weitem noch nicht gewährleistet. Eine weitere Voraussetzung ist, daß den schädigenden Einflüssen der Diagenese im Sediment irgendwie begegnet wird, wobei in erster Linie an die Neutralisation der Humussäuren durch kalkhaltige Wässer zu denken ist, die von dem benachbarten Muschelkalkplateau im Süden dem Kohlenbecken zugeführt wurden und hier zur Ausbildung eines mächtigen kalkigen Zwischenmittels geführt haben.

Das Zusammenwirken aller dieser Faktoren finden wir nun vereinigt in den Wirbeltierfundstellen des Geiseltales, die grundsätzlich kleine, während der Kohlenbildung entstandene und rasch aufgefüllte Vertiefungen in der sonst so eintönigen Kohlenfolge darstellen. Diese von WEIGELT besonders geschilderten Einsturztrichter und Leichenfelder stehen einzigartig da in der Welt in bezug auf den Erhaltungszustand tierischer Weichteile. Ich habe das gesamte Material an Wirbeltieren und Wirbellosen aus der Geiseltalkohle auf Spuren von Weichteilen hin untersucht und dabei Ergebnisse erhalten, die alle Erwartungen übertrafen und selbst die bisher berühmtesten Fundstellen für derartige Dinge in den Schatten stellen. So sind nicht nur Hornschuppen und Federn, Haut und Haar, sondern auch Muskeln, Knorpel-, Binde-, Fett- und Epithelgewebe, Farbzellen und anderes mehr in den feinsten histologischen Details überliefert. In einer im Erscheinen begriffenen Arbeit[2] über die Fische in der eozänen Braunkohle des Geiseltales konnte ich in den feinsten Einzelheiten erhaltene Muskulatur, Bindegewebe des Sacculus, Periost, Melanophoren mit den Melaninkörnchen, bei einer Art sogar offenbar durch erhaltene Lipochrome noch rotgefärbte Flossen feststellen. Weitere histologische Untersuchungen an Fröschen, Reptilien und Säugern ergaben ebenfalls mit vorzüglich erhaltener Querstreifung überlieferte Muskulatur, ferner Bindegewebe, Knorpelgewebe sowie bei Fröschen Plattenepithelzellen der Körperhaut mit vollständig erhaltenen Zellkernen (vgl. Fig. 1). Auch an Käfern haben sich neben Muskeln und Tracheen Reste verschiedener Organe feststellen lassen. Und doch besteht die Hauptbedeutung dieser Untersuchungen nicht in einer morphologischen Beschreibung der überlieferten Strukturen, die sich von rezenten Befunden in keiner Weise unterscheiden, sondern es steht das Problem der Erhaltung dieser so hinfälligen Gewebe im Vordergrunde des Interesses. Alle diese Weichteilüberreste sind auf natürliche Weise regelrecht fixiert worden, wobei besonders auffällig ist, daß z. B. an Fröschen des öfteren Epithel mit Zellkernen erhalten geblieben

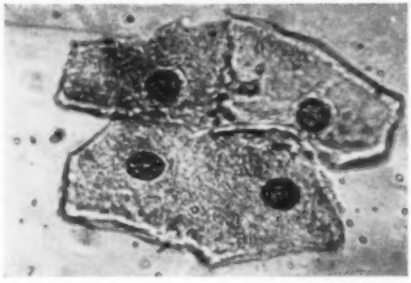


Fig. 1. Plattenepithel mit erhaltenen Zellkernen aus der Haut eines Frosches. Mitteleozäne Braunkohle, Grube Cecilie im Geiseltal. Etwa × 600.

ist, während die darunter liegende Muskulatur völlig verschwunden ist. Eine endgültige Klärung dieser Fragen wird jedoch erst möglich sein, wenn genügende Mengen der bisher nur in Spuren vorliegenden Substanzen der chemischen Untersuchung geopfert werden können.

E. VOIGT.

Die Bedeutung der Nutzung fossiler Wirbeltierreste. Reste von Wirbeltieren, die in voralluvialer Zeit gelebt haben und nur auf Grund dieser zeitlichen Definition als fossil bezeichnet werden, kommen — besonders in Gestalt von Knochen, Zähnen und Schuppen, dann aber auch als Koprolithen (= fossile Ausscheidungen) — im ganzen seltener vor und fallen oft auch weniger auf als die Hartteile wirbelloser Tiere in vorzeitlichen Ablagerungen. Trotzdem ist die Nutzung fossiler Vertebratenreste recht vielseitig. Ja, in manchen Fällen hat bis zum heutigen Tag ein erstaunlicher *Massen-*

[1] Nach einem Vortrag, gehalten in der 93. Versammlung der „Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte" in Hannover, September 1934.

[2] Nova Acta Leopoldina, N. F., **2**. Halle a. d. S. 1934.

verbrauch solcher Fossilien stattgefunden, vergleichbar dem an Versteinerungen wirbelloser Tiere, wie besonders in China, wo „Drachenknochen" und „Drachenzähne", d. h. Knochen und Zähne namentlich tertiärer Säugetiere, jetzt noch bergmännisch gewonnen werden und seit über tausend Jahren in die Apotheken wandern. Ungeheure Schätze an paläontologischem Material sind so seit Jahrhunderten von der chinesischen Heilkunde vernichtet worden. Wertvolles diluviales Knochenmaterial ist auch in Europa im Lauf der Zeit besonders dem Phosphatbedarf der Landwirtschaft in Menge zum Opfer gefallen. Ablagerungen, die durch angereicherte Ausscheidungen von Fledermäusen, Reptilien oder Fischen einen abbauwürdigen Phosphoritgehalt besitzen, und das Mammutelfenbein Sibiriens bilden weitere Beispiele für Massenverwertung fossilen Wirbeltierlebens. Dem Massenrohstoff steht der vorzeitliche Vertebratenrest in seiner Verwendung als ***Einzelstück***, als Seltenheit gegenüber, die zur Kuriosität werden kann; die spezifische Anwendung findet ihr Gegenstück in der Benutzung als Ersatzmittel, als *Surrogat*.

Interessanter als die Verwendung auf den verschiedenen Gebieten, wie der Technik im weitesten Sinn, der Landwirtschaft, der Volksheilkunde, als Erwerbsmittel im Fossilhandel usw. (vgl. die unten angeführte Literatur) ist die psychologische Triebfeder, das *Motiv*, zur Nutzung. Hier zeigt sich das suggestive Bedürfnis der Magie unmittelbar und mittelbar von weitreichender Bedeutung. Ihr Einfluß erstreckt sich nicht nur auf die Volksheilkunde der verschiedensten Völker und Zeiten, sondern ist auch als Ausdruck mystischer, vorwissenschaftlicher Naturbetrachtung bei der Sagenbildung unter Mithilfe von Wirbeltierversteinerungen wirksam, was bis zur Verehrung diluvialer Reste von großen Säugetieren (Mammut) als Reliquien des hl. Christophorus geführt hat. Selbst der Benutzung von Wirbeltierfossilien als Schmuck hat offenbar die Verwendung als Amulett ursprünglich zugrunde gelegen, wie der Türkis erkennen läßt, dessen Surrogat, der Zahntürkis, aus tertiären Säugerzähnen in Frankreich früher gewonnen wurde.

Ein Überblick über den gesamten Stoff lehrt, daß die meisten Fälle von Verwendung fossiler Wirbeltiere der Vergangenheit angehören und daher Beiträge vor allem zur *Geschichte* der verschiedensten Gebiete, letzten Endes der Kulturgeschichte, liefern. Daß die vorwissenschaftliche Naturbetrachtung und -nutzung seit prähistorischen Zeiten und heute noch bei Naturvölkern sich mit Fossilien aller Tierstämme ausgiebig beschäftigt und sie vielseitiger verwendet als der Kulturmensch, hat seinen einfachen psychologischen Grund in der größeren Naturnähe des primitiven Menschen. Eine historische Betrachtung der Nutzung fossiler Wirbeltierreste fördert weitere Zusammenhänge zutage, die für die Geschichte der Paläontologie selbst Bedeutung erlangen. Die ***Entdeckungsgeschichte*** des Stoffes, d. h. die Art und Weise, wie und wann der Stoff an die Wissenschaft herantrat, nimmt innerhalb der Gesamtgeschichte einer Naturwissenschaft eine Sonderstellung ein. Das Kapitel der *Glossopetren* zeigt, wie die *Problemgeschichte* der Paläontologie an bestimmte Wege ihrer Entdeckungsgeschichte anknüpft, ja in zwangsläufiger Gesetzmäßigkeit daraus erwachsen muß. Die Volksheilkunde, die die Glossopetren, d. h. fossile Haifischzähne, besonders aus dem Tertiär, Jahrhunderte lang benutzte, wird in ähnlicher Weise zu einer Wurzel der Paläontologie, wie der Bergbau den Vorläufer und Stammvater der Geologie bildet. Die lange Zeit gegen die zäh verteidigte Lehre von den Naturspielen um die Erkenntnis des wahren Wesens der Fossilien ringende Paläontologie gewinnt mit Fabio Colonna, später und unabhängig von ihm mit Steno und mit andern Forschern des siebzehnten Jahrhunderts auf Grund des scharfen Vergleichs mit dem Gebiß rezenter Haie bahnbrechende Ergebnisse an den Glossopetren und wird so erst selbst zu einer eigentlichen Naturwissenschaft.

Auf die Glossopetren als dem Kernstück der vorliegenden Betrachtung möge etwas genauer eingegangen werden. Fossile Haifischzähne finden sich schon unter den vom Steinzeitmenschen vermutlich als Amulett, vielleicht auch zu anderen Zwecken benutzten Fossilien. Plinius erwähnt erstmals die Glossopetra, im Zusammenhang mit der Magie. Die griechische Lithotherapie kennt sie dagegen nicht. Im dreizehnten bis fünfzehnten Jahrhundert erscheinen dann „cornua" und „linguae serpentis", unter denen sich nachweislich fossile Haifischzähne verstecken, als angebliche Giftanzeiger auf der Tafel und in den Schatzverzeichnissen der Fürstenhöfe, an Wert kostbaren Edelsteinen gleich geschätzt. Doch erwuchs ihnen bald schon ein höher gewerteter Wettbewerber im Einhorn, d. h. dem rezenten Narwalzahn, und am Ende des Mittelalters werden als Surrogat für die Glossopetren rezente Haifischzähne genannt, denen aber von Haus aus eine andere Verwendung zukommt. Vom sechzehnten Jahrhundert an fanden Glossopetren aus dem Miocän der Insel Malta weite Verbreitung über Europa als medizinische Amulette. Von diesem Handel auf Malta ist in verschiedenen zeitgenössischen Berichten die Rede. In dem Maß, wie die Zahl der vorhandenen Stücke wuchs, verloren sie an Wert, um schließlich auf Jahrmärkten und als bäuerliches Heilamulett zu enden. Auch in ihrer medizinischen Eigenschaft erwuchs den Glossopetren auf Malta in den höher geschätzten „Schlangenaugen" oder „Bufoniten", den halbkugeligen Zähnen fossiler Meeresfische, ein erfolgreicher Konkurrent. Das Schicksal der Entwertung ereilte auch das Einhorn, zunächst in der Weise, daß ein billigeres Surrogat, das „Unicornu fossile", Mammutelfenbein und Knochen diluvialer Säugetiere, in den Apotheken an die Stelle trat. Die aufblühende Naturwissenschaft des achtzehnten Jahrhunderts zusammen mit der Aufklärung machten in der gebildeten Welt dem Glauben an die Glossopetren und ihre ganze Gefolgschaft von Ersatzmitteln aller Art schließlich ein Ende.

Einer rationellen *Systematik*, d. h. Gliederung der Verwendungsarten von Wirbeltierversteinerungen kann weder die kulturhistorische Betrachtung, noch das zoologische System, noch das zeitliche der Stratigraphie voll Genüge leisten, so wesentliche allgemeine Gesichtspunkte dadurch auch gewonnen werden können: Säugetiere (ausnahmsweise auch in Gestalt von fossilen Weichteilen) und Fische, einerseits, jüngere Formationen, namentlich das Känozoikum, andererseits, haben vorwiegend das Fossilmaterial geliefert, das zur Verwertung kam und kommt. Nur eine Betrachtung vom Standpunkt der Nutzung selbst, weniger ihrer Art und Weise als der zugrunde liegenden Motive, läßt die zahlreichen Einzelheiten in befriedigender Weise sichten und die Zusammenhänge, auch die historischen, klar heraustreten.

Literatur: Eine ausführliche Behandlung des Themas wird in den Sitzungsberichten der Gesellschaft Naturforschender Freunde Berlin unter dem Titel erscheinen: Die praktische Verwendung fossiler Wirbeltierreste — ein Stück Kulturgeschichte. — Eine kurze Übersicht, besonders der zur Verwendung gelangten Wirbeltierreste gibt: Hartstoffe fossiler Wirbeltiere, in: Pax und Arndt, Die Rohstoffe des Tierreichs.

Werner Quenstedt.

Die Rolle der Pflanzenfarbstoffe als Vitaminvorstufen. Während nach den Befunden von KARRER, EULER und RYDBAM das Karotin, der nach der Karotte benannte Pflanzenfarbstoff, beim Hühnerküken wie ein Vorvitamin A wirkt, konnte eine ähnliche Feststellung für einen weiteren Pflanzenfarbstoff, das Xanthophyll, nicht getroffen werden. Auch CAPPER hat Hinweise dafür erbracht, daß Karotin von Küken in Vitamin A umgewandelt wird. Nun haben RUSSELL und WEBER ebenfalls die Ergebnisse KARRERS zu bestätigen unternommen und gleichzeitig auch das Chlorophyll, den grünen Pflanzenfarbstoff, in den Kreis ihrer Betrachtungen gezogen [Proc. Soc. exper. Biol. a. Med. **29**, 297 (1932)]. Frisch geschlüpfte Küken erhielten eine Vitamin A-Mangelration, nur zum Schutz gegen Beinschwäche bestrahltes Ergosterin. Die Wachstumsverzögerung bei dieser Kost beginnt zwischen 3 und 4 Wochen Alter. Die Pflanzenfarbstoffe wurden in Lösung zu je 0,03 mg mit Kapseln gereicht, und zwar Karotin vom 26. Tage, Xanthophyll vom 27. und Chlorophyll vom 31. Tage ab. Die Karotinbeifütterung zeitigte alsbald Wiederaufnahme des Wachstums; Xanthophyll und Chlorophyll waren nicht nur wirkungslos, sondern verursachten sogar einen Gewichtsverlust und nach 2 Wochen den Tod. Auffallend war die starke Steigerung des Harnsäuregehaltes im Blut der erkrankten Hühner. Während die Karotingruppe mit guter Entwicklung 3,7 mg Harnsäure auf 100 ccm Blut aufwies, war der Gehalt in der Xanthophyllgruppe 7,2 und in der Chlorophyllgruppe 5,8 mg. Normal soll der Gehalt etwa 3,3 mg bis 4 mg betragen, wie die Beobachtungen zeigten. Ob bei den Mangelhühnern diese Steigerung des Harnsäurewertes eine mittelbare oder unmittelbare Folge des Mangels an Vitamin A ist oder auf der unzureichenden Nahrungsaufnahme beruht, steht dahin. Jedenfalls hat aber das Chlorophyll nicht die Eigenschaften einer Vorstufe für das Vitamin A. E. FEIGE.

David Hilbert
zum fünfzigjährigen Doktorjubiläum am 7. Februar 1935*.

Hochverehrter Herr Kollege!

Die Feier des Tages, an welchem ein halbes Jahrhundert sich schließt, seit Sie, geschmückt mit dem Doktorhut der Königsberger Philosophischen Fakultät, in die wissenschaftliche Welt eintraten, ruft auch die Preußische Akademie der Wissenschaften, der Sie seit mehr als zwei Jahrzehnten als korrespondierendes Mitglied zur Zierde gereichen, in den weiten Kreis der Gratulanten.

Schon in den Arbeiten Ihrer ersten, vornehmlich der Invarianten- und Formentheorie gewidmeten Schaffensperiode trat die Ihnen angeborene königliche Führernatur voll zutage, indem die große und reiche, Ihnen auf diesem Felde vorangegangene Forschungsarbeit durch das neue Licht Ihrer Schöpfungen im Verdienste sich zwar eher erhellt als verdunkelt sah, aber doch in dem Sinne in den Hintergrund rücken mußte, als jener, der sich fortan hier betätigen wollte, mit oder wider Willen gezwungen war, sich nicht nur auf den Boden Ihrer Ergebnisse zu stellen, sondern auch den Gang seiner Forschung nach den von Ihnen gewiesenen Problemlinien einzurichten. Und so ist es das halbe Jahrhundert hindurch geblieben, auf das Sie heute zurückblicken können. Wo Sie eingriffen, da hatten Sie das Steuerruder in der Hand und bestimmten den Kurs.

Das Geheimnis dieses Erfolges liegt in der Kühnheit des Vorsatzes und in der Totalität der Absicht. Wenn Sie an einen Problemkreis herantraten, suchten Sie nicht nach den etwa schon vorhandenen Breschen, durch die sich Terrain gewinnen ließe, sondern Ihr untrüglicher Fernblick erschaute sofort die Burg, welche die ganze belagerte Stadt übersah und beherrschte, und dieses Ziel im Auge, schlugen Sie sich selbst die Breschen. Dieses unerschütterliche Festhalten an der höchsten Zielsetzung gibt Ihrer Beweisführung die Klarheit im Großen und die erstaunliche prinzipielle Einfachheit, welche, wenn die mathematische Welt erst Zeit gewonnen hat, sich an Ihre neuen Gedanken zu gewöhnen, so oft erkennen läßt, daß die zahlreichen Vereinfachungen durch Ihre Nachfolger solche eigentlich gar nicht waren, vielmehr eher als Erleichterungen des Verständnisses nicht durch Vereinfachung, sondern durch Anpassung an das damals Geläufige sich erweisen.

So haben Sie in Ihrer zweiten, der Arithmetik gewidmeten Periode durch den von den Reziprozitätsgesetzen gekrönten Aufbau der Theorie des Relativkörpers und durch die zentrale Schöpfung des Klassenkörpers der Theorie der algebraischen Zahlen, wie sie bis heute in großartiger Entwicklung fortschreitet, Grundlagen, Inhalt und Zielsetzung gegeben.

In den Grundlagen der Geometrie haben Sie das zweitausendjährige Problem der logisch-axiomatischen Analyse des Raumes zum ersten Male mit voller Klarheit ergriffen und vollständig gelöst.

Als Sie sich dann dem so eng verknüpften Problemkreis der Variationsrechnung, des DIRICHLETschen Prinzips, der Integralgleichungen und der Theorie der Formen von unendlich vielen Variabeln zuwandten, da hatten Sie wieder den Zauberstab in der Hand, vor dem die Felswände sich auftaten.

Und jetzt, in der ganzen Welt schon längst als Princeps mathematicorum und Praeceptor mundi unerreicht dastehend, setzen Sie mit einer durch die Jahre nur gefestigten, vor nichts zurückweichenden Kühnheit Ihre Kraft an die vielleicht größte, von Ihnen wieder in ihrer Totalität erleuchtete und ergriffene Aufgabe, an die Sicherstellung der Widerspruchsfreiheit der Mathematik durch das Instrument Ihrer Beweistheorie. So verheißt Ihr Schaffen auch in diese tiefsten Fundamente der Mathematik dem vollen Licht des Tages den Eingang.

Möge es Ihnen noch lange vergönnt sein, Ihr Werk in allen Zweigen der mathematischen Wissenschaften leben zu sehen und durch die fortgesetzte Tätigkeit zu fördern.

Die Preußische Akademie der Wissenschaften.

* Adresse, veröffentlicht mit Genehmigung der Preußischen Akademie der Wissenschaften.

Herausgeber und verantwortlicher Schriftleiter: Dr.-Ing. e. h. Dr. ARNOLD BERLINER, Berlin W 9.
Verlag von Julius Springer in Berlin W 9. — Druck der Spamer A.-G. in Leipzig.